

Über die Emission des Praseodyms in Erdalkaliphosphoren. II¹⁾

Von Hermann Evert

(Mit 10 Figuren)

(Schluß)

5. Beeinflussung der Emission durch äußere Faktoren

A. Einfluß der Temperatur

Neben den bereits bekannten Einflüssen der Temperatur auf das Phosphoreszenzleuchten (Abnahme der Linienschärfe mit steigender Temperatur u. a.) sind auch einige Besonderheiten der Pr-Phosphore zu beobachten.

Die Veränderungen der relativen Intensität unter dem Einfluß einer Temperaturerhöhung zeigt die Fig. 6. Es sind dieses Photometerkurven von Spektrogrammen des Nachleuchtens von CaSPr bei -150 und $+20^{\circ}$. Man erkennt die starke Abnahme der β -Bandenhelligkeit mit steigender Temperatur, während die Hauptbande α angenähert konstante Helligkeit beibehält. Derselbe Einfluß der Temperatur macht sich auch im Momentanleuchten bemerkbar, jedoch in wesentlich geringerem Maße. Abgesehen von diesem Unterschiede sind die Spektren des Nachleuchtens und des Momentanleuchtens gleich.

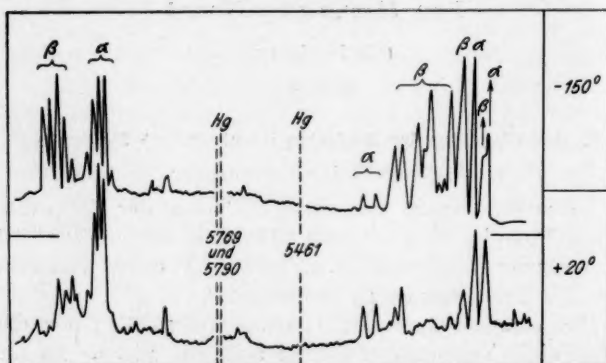
Die spektrale Lage der Linien zeigt nur geringe Veränderungen beim Variieren der Temperatur (von -150° bis $+300^{\circ}$). Da die spektralen Verschiebungen in der Größenordnung von $1-10\text{ cm}^{-1}$ liegen, konnten sie nur mit Hilfe des großen Spektralapparates nachgewiesen werden.

Mit diesem Apparat ist jedoch nur das Leuchten des hellsten (CaS)Pr-Phosphors untersucht worden, so daß sich die folgenden Ausführungen über die Temperatureinflüsse auf

1) Marburger Dissertation. Den I. Teil vgl. S. 107.

die spektrale Lage der Linien wesentlich nur auf diesen Phosphor beziehen.

Eine Temperaturerhöhung übt einen zweifachen Einfluß auf die spektrale Lage der Linien aus, 1. eine Violettverschiebung des gesamten Spektrums und 2. eine Kontraktion zusammengehöriger Liniengruppen. Die Kontraktion kann gegebenenfalls, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht,



Photometerkurven des Nachleuchtens von CaSPr bei -150° und $+20^{\circ}$.
Die Linien der Hauptbande sind mit α bezeichnet,
die der Nebenbande mit β

Fig. 6

an einzelnen Linien die Violettverschiebung aufheben bzw. sogar eine Rotverschiebung hervorrufen, was auch tatsächlich in einigen Fällen, sofern dies nicht durch die Ungenauigkeit der Messungen bedingt war, beobachtet wurde.

Die Violettverschiebung des Spektrums mit steigender Temperatur ist überraschend, da die meisten anderen Phosphore (z. B. die Cr-Phosphore [Rubin]) mit steigender Temperatur eine Rotverschiebung des Spektrums aufweisen.

B. Einfluß der Erregungsart

Die Art der Erregung übt vor allen Dingen einen Einfluß auf die relativen Intensitäten der Linien bzw. Liniengruppen aus.

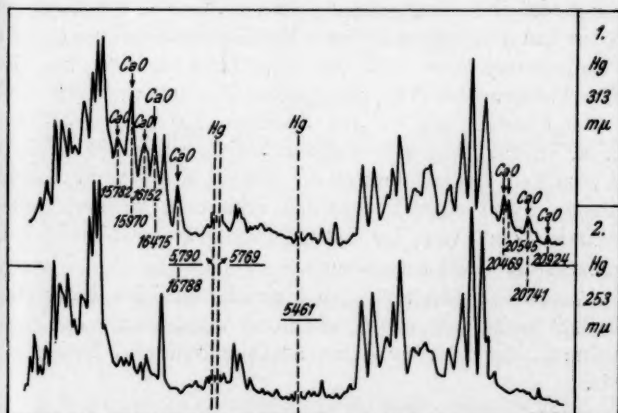
a) Kathodenstrahlenerregung

Bei Erregung mit Kathodenstrahlen tritt mit überwiegender Intensität die α -Bande auf. Da bei Erregung mit Kathodenstrahlen das Phosphormaterial erwärmt wird, ist die überwiegende Intensität der α -Bande bei Kathodenstrahlenerregung zum Teil wohl auf einen sekundären Temperatureffekt zurückzuführen. Zweifellos liegt hier jedoch auch ein primärer Einfluß der Kathodenstrahlen vor, da nach den vorliegenden Erfahrungen ein Temperatureffekt allein keine so große Zunahme der relativen α -Bandenintensität hervorrufen kann.

Die Linienschärfe scheint bei Erregung mit Kathodenstrahlen wesentlich größer zu sein als bei Erregung mit Licht. Dieses findet eine einfache Erklärung darin, daß bei dieser Art der Erregung vor allem nur die scharfen Linien der α -Bande auftreten. Es fallen außerdem die Koinzidenzen von α - und β -Linien fort, die eine Verbreiterung der Linien vortäuschen.

b) Erregung mit monochromatischem Licht

In der Fig. 7 sind die Photometerkurven zweier Spektren von CaSPrn wiedergegeben, die sich durch die Wellenlänge



Photometerkurven des Momentanleuchtens von CaSPrn
bei monochromatischer Erregung

Fig. 7

des sie erregenden Lichtes (Hg 313 $m\mu$ und 253 $m\mu$) unterscheiden. In dem Spektrum 2 treten die Oxydlinien mit nur ganz geringer Intensität auf, während sie im Spektrum 1 mit großer Intensität erscheinen. Neben diesen sehr auffälligen Unterschieden erkennt man jedoch wieder das ungleiche Verhalten der α - und β -Bande. Es ist bei Erregung mit Hg 253 $m\mu$ die relative Intensität der α -Linien wesentlich größer als bei Erregung mit Hg 313 $m\mu$. Auch hierin liegt eine Bestätigung für die Unabhängigkeit dieser beiden Banden, sowie die Möglichkeit, die Richtigkeit der durchgeführten Linienzuordnung zur α - bzw. β -Bande zu prüfen.

Ähnlich wie bei Kathodenstrahlerregung ist bei Erregung mit der Wellenlänge (Hg) 253 $m\mu$ infolge der geringeren Helligkeit, mit der die diffusen β -Linien in diesem Spektrum auftreten, der Eindruck größerer Linienschärfe hervorgerufen.

6. Beeinflussung der Emission durch die Konstitution der Phosphore

A. Einfluß der Präparation

Für die vorliegende Arbeit genügte vor allem die Feststellung, daß bei Vermeidung größerer Mengen von Schmelzzusätzen und Anwendung größerer Metallkonzentrationen (viel Pr) die Emissionsspektren sehr gut reproduzierbar und von den übrigen Faktoren der Präparation wesentlich unbeeinflussbar sind.

Die Unterschiede in den Spektren der alten (1924 von Hrn. R. Tomaschek hergestellten) und der neuen Phosphore sind zum Teil vielleicht durch die größere Menge von Schmelzzusätzen in den alten Phosphoren erklärlich, wodurch unter Umständen eine von der normalen Anordnung abweichende Atomlagerung stabil sein könnte.¹⁾

Alterungserscheinungen sind an diesen Phosphoren mit Sicherheit nicht aufgetreten, wie durch Vergleich von Spektralaufnahmen, die mehrere Jahre auseinanderliegen, festgestellt wurde.

1) Ähnliche Erscheinungen sind von Hrn. R. Tomaschek an MgOSm-Phosphoren beobachtet worden (nach freundlicher mündlicher Mitteilung).

B. Einfluß des Grundmaterials

Der Einfluß des Grundmaterials setzt sich aus dem des Anions und des Kations zusammen.

Experimentell kann nur der Einfluß des Kations (Erdalkali) direkt untersucht werden, während der des Anions allein nicht zu erfassen ist, weil eine Änderung des Grundmaterialanions nicht ohne gleichzeitige entsprechende Änderung des elektronegativen Bestandteiles des Leuchtstoffes (Praseodymverbindung) durchzuführen ist.

Unter dem Einfluß einer Variation des Grundmaterials treten Veränderungen ein sowohl in der Linienschärfe als auch in der relativen Intensität und der spektralen Lage einzelner Linien und ganzer Liniengruppen.

Die Abnahme der Linienschärfe, sowie die Veränderung der Intensitätsverhältnisse beim Übergang von Ca über Sr zu Ba-Phosphoren wird größtenteils lediglich durch die dabei eintretende Veränderung der Temperaturlage des Phosphors bedingt, indem beim Übergang von Ca über Sr zu Ba der obere Momentanzustand zu tieferen Temperaturen absinkt.

Die an den Praseodymphosphoren beobachteten Veränderungen des Spektrums unter dem Einfluß der Variation des Erdalkalis stimmen mit den Erfahrungen, die an Samariumphosphoren¹⁾ gemacht worden sind, überein.²⁾

a) Linienschärfe

Die Linienschärfe nimmt in allen Fällen beim Übergang von Ca zu Sr nach Ba ab.

b) Intensitäten

Mit steigender Atomnummer (Ionenradius) des Erdalkalibestandteiles nimmt die absolute Helligkeit der Phosphoreszenzemission nahezu in allen Fällen ab. Die Intensität

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 109. 1924; 84. S. 329. 1928.

2) In einem Fall liegt eine Abweichung vor; das CaOSm und SrOSm-Spektrum ist gegen dasjenige der Sulfidphosphore nach Rot hin verschoben, während es bei Pr-Phosphoren deutliche Violettverschiebung zeigt.

der Nebenbande (β) nimmt dabei stärker ab als die der Hauptbande α . Stets geht die Abnahme der Emissionsstärke parallel mit der Abnahme der Festigkeit des Kristallgefüges des Grundmaterials (molekulare Bildungswärme, Schmelzpunkt, charakteristische Temperatur Θ usw.).

b) *Spektrale Verschiebungen*

Ganz ähnlich wie eine Temperaturänderung ruft eine Variation des Erdalkalibestandteils des Grundmaterials eine zweifache Änderung des Phosphoreszenzspektrums hervor. Mit zunehmendem Atomgewicht (Atomvolumen) des Erdalkalis tritt 1. eine Violettverschiebung des gesamten Spektrums, 2. eine Kontraktion des Spektrums ein, d. h. eine Verringerung der Frequenzabstände zwischen entsprechenden Linien, d. h. solchen Linien, die einander in den beiden Spektren mit Sicherheit zuordnen lassen.

Violettverschiebung. Sinngemäß ist bei einer Deutung dieser Spektren als Oszillationsbanden, wie er im folgenden durchgeführt wird (vgl. unten) nur ein Vergleich der Linien, für die sämtliche Oszillationsquantenzahlen gleich Null sind, bezüglich der Violettverschiebung von Bedeutung. Danach interessiert vor allem der Vergleich der Hauptlinien 15 661 und 20 304 (CaSPr).

Ganz entsprechend den Erfahrungen an Samariumphosphoren, ja sogar in Übereinstimmung mit der an diesen Phosphoren festgestellten absoluten Größe der Verschiebung, beträgt die Violettverschiebung für den Übergang von CaS zu SrS ungefähr 100 cm^{-1} , für den Übergang von Sr zu Ba ungefähr die Hälfte davon.

Wesentlich geringer ist die Violettverschiebung von CaO zu SrO. Sie beträgt für die Hauptlinien 20 545 (CaO) und 20 565 (SrO) nur $+20\text{ cm}^{-1}$. Für die rote Hauptlinie 16 474 (CaO) und 16 473 (SrO) beträgt sie -1 cm^{-1} und liegt also vollständig innerhalb der Fehlergrenze.

Auch bei den Sulfaten und Fluoriden ist derselbe Einfluß zu beobachten, nämlich, daß mit zunehmender Atomnummer (wahrscheinlich ist der Ionenradius maßgebend) des Erdalkalis das Spektrum eine geringe Violettverschiebung erfährt.

Kontraktion des Spektrums. Um nun auch Beispiele für die erwähnte Kontraktion des Spektrums anzuführen, seien die Frequenzdifferenzen zwischen den Linien 19 165, 19 436 (CaS), 19 270 und 19 480 (SrS), sowie 19 341 und 19 524 (BaS) miteinander verglichen. Sie betragen 271 cm^{-1} bei CaS, 210 cm^{-1} bei SrS und 183 cm^{-1} bei BaS. Im Mittel über sämtliche vergleichbaren Frequenzabstände von CaS und SrS ergibt sich für SrS gegen CaS eine Kontraktion von 20 Proz. (± 5 Proz.). Nach unserer Auffassung (vgl. unten) bedeutet dieses, daß die Oszillationsfrequenzen des SrSPr-Spektrums um ungefähr $\frac{1}{5}$ kleiner sind als im Spektrum von CaSPr.

Genau wie bei den Sulfiden treten auch in den Spektren der Oxydphosphore im SrOPr-Spektrum kleinere Frequenzabstände als im CaOPr-Spektrum auf.

D. Einfluß des Gattungsatoms

Der Einfluß des Gattungsatoms (des Gitteranions und gleichzeitig elektronegativen Molekülpartners der eingelagerten Pr-Verbindung) ist wesentlich stärker als der des Kations. Dies ist unmittelbar einleuchtend, da das Gattungsatom selbst als Bestandteil des eingebauten Leuchtmoleküls auftritt. Dieser starke Einfluß äußert sich darin, daß beim Ersetzen eines Anions durch ein anderes das Emissionsspektrum sehr wesentliche Veränderungen erleidet, was eine willkürfreie Zuordnung der Linien und damit eine sinngemäße quantitative Erfassung der eingetretenen Veränderung erschwert. Immerhin konnten die untersuchten Anionen in eine Reihe geordnet werden, innerhalb der fortschreitend das Emissionsspektrum eine bestimmt gerichtete Spektralgesamtverschiebung erleidet. Eine Violettverschiebung des gesamten Spektrums tritt ein beim Fortschreiten in der Reihe S'' , O'' , SO_4'' , F_2'' .

Al_2O_3 konnte als Verbindung von wesentlich anderem Typus, vor allem auch, weil das Emissionsspektrum von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Pr}$ stark von den übrigen Emissionsspektren abweichenden Spektrentypus besitzt, in dieser Reihe nicht mit aufgezählt werden.

Quantitativ kann hier nur ein Fall angeführt werden, wo vor allem auch wegen des gleichen Kristalltypus des Grund-

materials eine solche Zuordnung, allerdings nur für die eine Hauptlinie, sicher möglich ist: Die Linie $\text{CaSPr } \alpha$ 20 304 und $(\text{CaOPr } n)$ 20 545, sowie SrSPr 20 412 und $\text{SrOPr } n$ 20 565 können mit Sicherheit einander zugeordnet werden. Die Violettverschiebung beim Übergang von S'' zu O'' beträgt hier für Ca 241 cm^{-1} , für Sr 153 cm^{-1} .

7. Deutung der Spektren

A. Elektronenterme

Die heute vorhandenen Kenntnisse über die Elektronenterme der Atome, der Ionen und insbesondere der als molekulare Partner auftretenden seltenen Erden reichen nicht aus, um eine Analyse der Elektronenterms der Phosphoreszenzspektren dieser Erden durchzuführen.

Wenn also auch im einzelnen über die absolute Größe der in Frage kommenden Elektronenterme und Termdifferenzen keine theoretischen Aussagen gemacht werden können, so besteht doch die Möglichkeit, die Änderungen, denen diese Terme für die Hauptlinien — diese sind, wie die Termanalyse in Abschn. 7 B zeigt, als reine Elektronenfrequenzen zu betrachten — unter dem Einfluß einer Änderung der Temperatur bzw. der chemischen Konstitution unterworfen sind, zu diskutieren.

a) Einfluß des Gattungsatoms

Der Gang der Violettverschiebung bei der Variation des Gattungsatoms ist auf Grund der Vorstellungen, wie sie für die Absorptionsspektren der Verbindungen der seltenen Erden von F. Ephraim¹⁾ entwickelt worden sind, verständlich. Im wesentlichen handelt es sich um folgende Gedankengänge. Wird ein Atom ionisiert, so tritt nach K. Fajans²⁾ eine Kontraktion der Niveaus der zurückbleibenden Elektronen und damit eine Violettverschiebung des Spektrums ein. Bei Annäherung eines elektronegativen Partners an das positive Ion (Pr) wird diese Kontraktion der Elektronenniveaus zum Teil rück-

1) F. Ephraim u. R. Priyadarajan, *Chem. Ber.* **62**, S. 1639. 1929.

2) K. Fajans, *Ztschr. f. Physik* **50**, S. 531. 1928 (Nr. 7/8).

gängig gemacht und zwar um so mehr, je größer der Ionenradius des negativen Ions ist. Gleichzeitig ist dieser Einfluß auch noch von der Art der Bindung abhängig. So wird z. B. die starke Violettverschiebung in den Absorptionsspektren der Fluoride von F. Ephraim¹⁾ auf diesen Umstand zurückgeführt. Es werden von ihm eine Reihe von Anionen daraufhin diskutiert, in wie hohem Maße sie dazu befähigt sind, die Kontraktion der Erdelektronenniveaus rückgängig zu machen. Es werden u. a. auch alle die hier untersuchten Anionen S^{2-} , O^{2-} , SO_4^{2-} und F^- besprochen und die hier bei den Pr-Spektren beobachteten Violettverschiebungen richtig vorausgesagt. Es kann daher auf diese Ausführungen verwiesen werden.

b) Einfluß des Grundmaterials

Wie im einzelnen der Einbau eines emissionsfähigen Moleküls in das Grundmaterial auf die Lage (von den auftretenden Kristallgitterfrequenzen sei hier abgesehen) seines Spektrums einwirkt, ist von vornherein schwer zu entscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß der Einfluß des Grundmaterialanions den des Kations überwiegt, da die äußeren Valenzelektronen des Anions vermutlich mehr zur Geltung kommen, als der Durchgriff der überschüssigen positiven Kernladung des Kations; auch der größere Ionenradius des Anions wirkt in dieser Richtung. Da nun das Anion des Grundmaterials den Einfluß des Gattungsatoms unterstützen muß, ist von dem Einbau des Zentrenmoleküls in das Grundmaterial eine weitere Verringerung der Kontraktion des Pr-Atoms zu erwarten. Darauf scheinen tatsächlich auch eine Reihe von Beobachtungen hinzudeuten. 1. Das Phosphoreszenzspektrum von $CaOPr(n)$ und $SrOPr(n)$ erscheint gegenüber dem Spektrum des reinen Praseodymoxydes, wie es von F. Ephraim¹⁾ in der Reflexion und Absorption beobachtet wurde, nach Rot hin verschoben. 2. Wird durch Temperaturerhöhung eine Auflockerung des Grundmaterials hervorgerufen, und damit dessen Einfluß auf das Zentrenmolekül abgeschwächt, so tritt eine Violettverschiebung ein. 3. Wird der Ionenradius des Grundmaterialkations ver-

1) F. Ephraim u. R. Priyadarajan, a. a. O.

größert, so nimmt dessen Einfluß zu, was sich in einer Violettverschiebung äußert. Parallel damit geht die Verengerung der Festigkeit der Gitterbindung und damit (wie bei der Temperaturerhöhung) ein Rückgang des Gesamteinflusses des Grundmaterials auf das Zentrenmolekül. Welcher von diesen beiden letzten Faktoren den Hauptanteil der Violettverschiebung hervorruft, muß zunächst noch offen gelassen werden.

B. Oszillationsterme

Die Erfahrungen an den besonders einfach und übersichtlich gebauten Samarium-Phosphoreszenzspektren¹⁾ sprechen dafür, daß die Linien dieser Spektren durch Überlagerung der eigentlichen Elektronenfrequenz mit Oszillationsfrequenzen entsteht. Es sind dies die Eigenfrequenzen des gestörten Gitters bzw. die des Zentrenmoleküls.

Um einer Termordnung der beobachteten Spektren vorzuarbeiten, soll nun der Versuch gemacht werden, in den vorliegenden Spektren der Sulfide und Oxyde diejenigen Frequenzdifferenzen festzustellen, die wesentlich den Charakter der einzelnen Spektren bestimmen und es soll geprüft werden, ob sich angesichts des so gewonnenen Zahlenmaterials die vorgeschlagene Deutung von R. Tomaschek auch hier anwenden läßt.

a) Oxyde

Für die beiden Oxydspektren (CaOPr_n und SrOPr_n) war es früher bereits (ehe die auf Grund der Erfahrungen an Samariumphosphoren zu erwartenden Oszillationsfrequenzen bekannt waren) gelungen, einzelne Liniengruppen in Kantenschemata zu ordnen. Es wurden dabei den oberen und unteren Elektronenniveaus verschiedene Oszillationsfrequenzen zugeordnet. Diese Kantenschemata sind in den Tabellen 25, 26, 27, 28, für SrO und CaO wiedergegeben. Nach der Durchführung der Trennung in das a- und n-Oxydspektrum stellte sich heraus, daß mit den hier wiedergegebenen vier Tabellen in allen Fällen *sämtliche* in dem, für die einzelnen Schemata maßgebenden

1) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochemie, a. a. O.

n'
n''
-2
-1
0
$+1$
$+2$
$+3$
$+4$
Mittel

Tabelle 25

CaOPr

$n' \backslash n''$	- 2	$\nu_{n''}^s$	- 1	$\nu_{n''}^s$	0	$\nu_{n''}^s$	+ 1	$\nu_{n''}^s$	+ 2	Mittel
- 3	—	—	15781	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	317	—	—	—	—	—	—	—
- 2	(16352)	254	16098	—	—	(243)	(15611)	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	(313)	—	305	—	—	—	—	—	—	305
- 1	—	—	16403	251	(16152)	(244)	15908	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	317	—	323	—	—	—	—	313
0	16979	259	16720	255	16475	—	—	253	15969	—
$\nu_{n''}^s$	302	—	—	—	(311)	—	318	—	321	314
+ 1	17281	—	—	(247)	(16786)	(242)	16544	254	16290	—
Mittel	—	256	—	251	—	243	—	253	—	—

Mittel: $\nu_{n''}^s = 313 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{n'}^s = 250 \text{ cm}^{-1}$

Die hellsten Linien sind fett gedruckt

Tabelle 26

CaOPr

$n' \backslash n''$	- 2	$\nu_{n''}^s$	- 1	$\nu_{n''}^s$	0	$\nu_{n''}^s$	+ 1	$\nu_{n''}^s$	+ 2	$\nu_{n''}^s$	+ 3	Mittel
- 2	20443	—	—	—	(19934)	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	(298)	—	—	—	(307)	—	—	—	—	—	—	(302)
- 1	(20741)	(242)	(20499)	(258)	20241	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	305	—	—	—	—	—	—	—
0	—	—	—	—	20546	259	20287	249	20059	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	(302)	—	311	—	(294)	—	—	302
+ 1	—	—	—	—	(20848)	(250)	20598	266	(20332)	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	—	—	(326)	—	(293)	—	—	(309)
+ 2	—	—	—	—	—	—	(20924)	(299)	20625	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	—	—	—	—	(299)	—	—	(299)
+ 3	—	—	—	—	—	—	—	—	(20924)	255	20639	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	301	301
+ 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20970	—
Mittel	—	242	—	258	—	255	—	260	—	255	—	—

Mittel: $\nu_{n''}^s = 303 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{n'}^s = 254 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 27

SrOPr

$n' \backslash n''$	- 1	$\nu_{n''}^s$	0	$\nu_{n''}^s$	+ 1	Mittel
- 1	14871	162	14709	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	241	—	235	—	—	238
0	15112	168	14949	175	14769	—
$\nu_{n''}^s$	255	—	(248)	—	256	252
+ 1	(15307)	(175)	(15192)	167	15025	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	(263)	263
+ 2	—	—	—	—	(15288)	—
Mittel	—	168	—	171	—	—

Mittel: $\nu_{n''}^s = 249 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{n'}^s = 170 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 28

SrOPr

$n' \backslash n''$	- 1	$\nu_{n''}^s$	0	$\nu_{n''}^s$	+ 1	$\nu_{n''}^s$	+ 2	$\nu_{n''}^s$	+ 3	Mittel
- 1	(20476)	192	20284	187	20097	202	19395	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	(244)	—	227	—	235	—	—	—	—	235
0	(20720)	209	20511	179	20332	—	—	—	—	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	233	—	(240)	—	—	233
+ 1	—	—	—	—	20565	190	(20375)	(185)	(20180)	—
$\nu_{n''}^s$	—	—	—	—	—	—	243	—	—	(243)
+ 2	—	—	—	—	—	—	(20618)	—	—	—
Mittel	—	200	—	185	—	196	—	(185)	—	—

Mittel: $\nu_{n''}^s = 234 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{n'}^s = 195 \text{ cm}^{-1}$

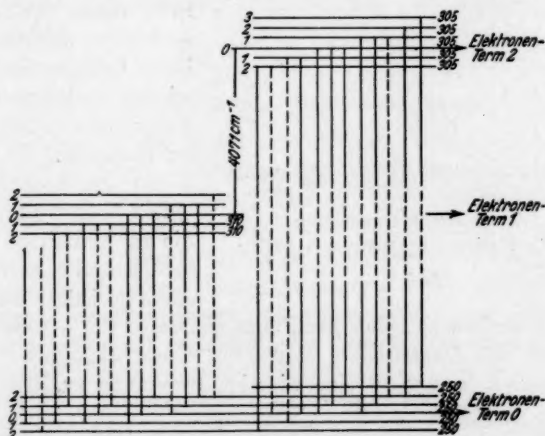
Spektralbereich gelegenen Linien, tatsächlich erfaßt wurden, mit einer Ausnahme in der Tab. 28, wo die SrOPr n -Linie 19975 nicht in dieser Tabelle wiedergegeben ist, obgleich sie in dem Spektralbereich dieses Schemas gelegen ist. Es handelt sich hier um eine äußerst diffuse Linie von der Intensität 3. Wenn sie auch in der Tabelle nicht angeführt ist, so fügt sie sich doch in dieses Schema mit den Quantenzahlen $n'' = +4$, $n' = +1$ ein. Da es sich, wie schon erwähnt, um eine sehr

diffuse Linie handelt, ist die hohe Quantenzahl $n'' = +4$ plausibel.

Die in diesen Schemata auftretenden Intensitätsverhältnisse erscheinen im Licht der neueren Bandenforschung¹⁾ durchaus möglich.

b) Sulfide

Ganz ähnliche Kantschemata lassen sich für die Sulfide aufstellen, wenn auch hier die Einordnung nicht so sicher gelingt wie bei den Oxydspektren. Zweifellos ist aber, daß in



Schematische Darstellung der Oszillationsfrequenzen von CaOPr

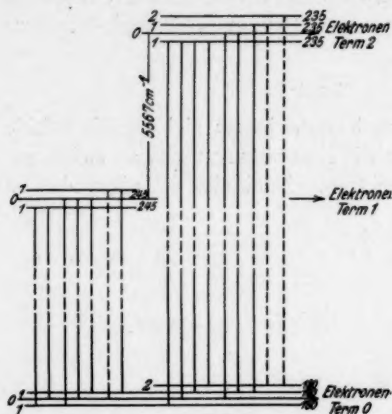
Fig. 8

den Spektren des CaSPr die wesentliche Oszillationsfrequenz für die α -Bande ungefähr 140 cm^{-1} , für die β -Bande 120 cm^{-1} ist. Als Mittelwert ergibt sich also etwa 130 cm^{-1} . Als Mittelwert für SrSPr wird 107 cm^{-1} gefunden.

In der Tab. 25 ist die Linie CaOPr 16152 (a) mit angeführt, weil ihre Zuordnung zum α -Spektrum nicht ganz sicher und wahrscheinlich ist, daß sie eine schwächere CaOPr n-Linie überdeckt. Aus entsprechenden Gründen sind auch in den anderen

1) E. Condon, Phys. Rev. 28. S. 1182. 1926.

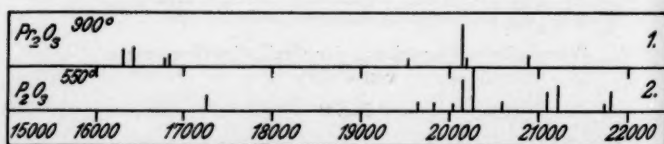
Fällen a-Linien in diesen Tabellen mit aufgenommen worden. In den schematischen Zeichnungen Figg. 8 und 9 sind sie gestrichelt gezeichnet.



Schematische Darstellung
der Oszillationsfrequenzen von SrOPr

Fig. 9

Ferner kommt sicher dem Frequenzabstand von $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den Dublettlinien 20200 cm^{-1} und 21200 cm^{-1} des Spektrums 2 in Fig. 10 eine wichtige Bedeutung zu, denn die



Schematische Zeichnung der Absorptionsspektren zweier Oxide
des Praseodyms nach F. Ephraim

Fig. 10

gleiche Frequenz ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) tritt in sämtlichen Sulfid- und Oxydphosphoreszenzspektren des Pr außerordentlich häufig, gerade zwischen den hellsten Linien des Spektrums, auf.

1) F. Ephraim u. R. Priyadarajan, a. a. O.

R. Tomaschek deutet die Frequenzabstände zwischen den einzelnen Teilbanden der Sm-Phosphoreszenzspektren als die Oszillationsfrequenz des Leucht-moleküls. In den Sm-Spektren beträgt diese Frequenz rund 1100 cm^{-1} . Es ist sehr wahrscheinlich, daß in den Pr-Spektren dieser Frequenz von $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ dieselbe Bedeutung zukommt. Für die Sulfidspektren des Pr beträgt diese Frequenz $\sim 935\text{ cm}^{-1}$ und tritt auf zwischen den sehr hellen Linien: CaSPr α 14715,7 (945,4), 15661,1 (932,1), 16593,2 (946), 17539 u. a.; ferner für SrSPr 14799,8, 15770,8, 16689,9, 17622, 19496,9, 20445,9 usw.

In den Spektren der Oxyde beträgt sie nahezu genau 1000 cm^{-1} .

8. Vergleich mit den Gitterschwingungen

Die unter a) und b) für die Oxyde und Sulfide ermittelten Frequenzdifferenzen sind nun in der Tab. 29 zusammengestellt. Dabei sind in dieser Tabelle für die Oxydspektren die Oszillationsfrequenzen n' der unteren Niveaus eingetragen; außerdem sind die entsprechenden Frequenzdifferenzen, wie sie für die Samariumphosphore bestimmt worden sind¹⁾ und die für das betreffende Grundmaterial aus anderen Messungen (Ultrarotfrequenz) bekannten bzw. nach der Lindemannschen Formel berechneten Gitterfrequenzen eingetragen.

Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen für Pr und Sm ist recht gut. Sie liefert eine gute Bestätigung für die von R. Tomaschek entwickelte Vorstellung über den Grund der auftretenden Abweichungen zwischen den Kristallfrequenzen und den Frequenzdifferenzen, wie sie im Phosphoreszenzspektrum auftreten. Danach handelt es sich in den Phosphoren um gestörte Kristallgitterfrequenzen und zwar wird die Störung hervorgerufen durch den Umstand, daß die eingelagerte seltene Erdverbindung ein für den Einbau zu großes Molekularvolumen besitzt. Im Sinne dieser Vorstellung ist es wegen der Lanthanidenkontraktion zu erwarten, daß das Samarium mit dem geringeren Atom bzw. Ionenvolumen eine geringere Störung hervorruft, als das größere Praseodym.

1) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochemie, a. a. O.

Tabelle 29

Kristallgitterschwingungen in cm^{-1}					
	Ultrarot oder berechnet	Aus den Phosphoreszenzspektren			
		Sm		Pr	
	ν^k	ν^s	ν^s/ν^k	ν^s	ν^s/ν^k
CaO	453	268	0,59	252	0,56
SrO	305	213	0,70	183	0,60
CaS	254	135	0,53	130	0,51
SrS	169	122	0,72	107	0,63
Ionenradien		Sm: $0,87 \cdot 10^{-8}$		Pr: $0,91 \cdot 10^{-8}$	

Als Maß der Störung ist der Quotient (ν^s/ν^k) der Phosphoreszenzfrequenzen und der Gitterschwingungen in der Tabelle 29 eingetragen. Man erkennt, daß sich auch in den Pr-Spektren die Gesetzmäßigkeit zeigt, daß die Störung um so größer ist, je größer die Differenz der Ionenradien der eingelagerten seltenen Erde und des Grundmaterialkations ist.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Reihe von Praseodymphosphoren mit den Grundmaterialien CaS, SrS, BaS, CaO, SrO, Al_2O_3 , CaSO_4 , SrSO_4 , CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 präpariert.

2. Die Emission dieser Phosphore sowie einiger alter 1924 präparierter Pr-Phosphore (CaSPr , SrSPr , CaOPr und SrOPr) wird bei verschiedenen Temperaturen und unter Variation der Anregungsart auf Grund photographischer Spektrogramme untersucht und zum Vergleich gebracht.

3. Die Ergebnisse der Wellenlängenbestimmungen werden für die einzelnen Spektren in Tabellen wiedergegeben.

4. In den Spektren der Sulfid-Praseodymphosphore wird das Vorhandensein zweier Banden (α und β) nachgewiesen, deren Linien sich durch ihr Temperaturverhalten, ihre Erregungsverteilung und Linienschärfe unterscheiden. Es gelingt die Zuordnung der einzelnen Linien zu der einen bzw. anderen Bande durchzuführen. Die Entstehung der beiden Banden ist im Sinne der Lenardschen Vorstellung der Ausbildung zweier verschiedener Zentrenarten zuzuschreiben.

5. In den Spektren der Oxydphosphore treten zwei verschiedene Spektren auf (n und a), die mit ungleicher Intensität von den alten und neuen Phosphoren emittiert werden. Es gelingt auch hier eine Trennung der beiden Spektren auszuführen.

6. Es werden die beobachteten spektralen Verschiebungen der Hauptlinien mit Hilfe der Vorstellungen von K. Fajans über die Kontraktion der Elektronenniveaus bei der chemischen Bindung gedeutet.

7. Es wird der Versuch gemacht, die Linien der CaOPr- und SrOPr-Phosphore in Termschemata einzuordnen, wobei sich zeigt, daß in diesen Spektren die gestörten Kristallgitterschwingungen (R. Tomaschek) des Grundmaterials nachweisbar sind. Es wird gezeigt, daß auch in den Spektren der CaSpr- und SrSpr-Phosphore diese gestörten Kristallgitterschwingungen auftreten. Die Größe dieser Störung erweist sich wegen der Lanthanidenkontraktion für Sm kleiner als für Pr.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn) ausgeführt. Hrn. Professor Grüneisen danke ich für das Interesse an der Arbeit und für die zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts, besonders aber Hrn. Professor R. Tomaschek für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das stete Interesse bei ihrer Durchführung.

Marburg (Lahn), Juli 1931.

(Eingegangen 4. August 1931)

Zur Frage des elektrischen Widerstandsgesetzes für tiefe Temperaturen

Von R. Peterls

(Mit 4 Figuren)

1. Einleitung

Der Verf. hatte vor kurzem gezeigt¹⁾, daß die physikalischen Annahmen, unter denen Bloch²⁾ die Proportionalität des elektrischen Widerstandes eines idealen Metalles bei tiefen Temperaturen mit T^5 bewiesen hatte, nicht gerechtfertigt sind. Aus einer Vervollständigung der Überlegungen schien dann ein T^4 -Gesetz zu folgen. Bei einer erneuten Untersuchung³⁾ des dort gegebenen Beweises stellte es sich jedoch heraus, daß eine Näherung, die zu diesem Beweis verwendet wurde, nicht zulässig ist. In der vorliegenden Arbeit wird statt dessen ein korrektes Näherungsverfahren entwickelt werden, und dabei wird sich herausstellen, daß man auch bei Berücksichtigung der Änderung in der Energieverteilung in den Gitterschwingungen ein T^5 -Gesetz erhält.

Da die analytische Durchführung des Beweises jedoch recht umständliche Formeln notwendig macht, die dem Leser den Überblick über die physikalische Bedeutung der Rechnung sehr erschweren, soll im folgenden Abschnitt zunächst eine qualitative und — so weit dies möglich ist — anschauliche Erläuterung der verschiedenen Berechnungsverfahren und der Ursachen gegeben werden, warum sie verschiedene Temperaturgesetze liefern.

1) R. Peterls, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 121. 1930. Im folgenden als *L* zitiert.

2) F. Bloch, Ztschr. f. Phys. 52. S. 555. 1928, 59. S. 208. 1930 zitiert als Bloch I bzw. II.

3) Den Anlaß hierzu bildete ein Einblick in die Korrekturen eines Buches von L. Brillouin (inzwischen bei J. Springer Berlin, 1931 erschienen) dort wurde das betreffende Näherungsverfahren zwar kritisiert, jedoch ebenfalls zur Berechnung des Widerstandes verwendet.

2. Qualitative Diskussion

Der Hauptgrund für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit liegt nach Houston¹⁾ darin, daß der Widerstand nur durch die Zusammenstöße der Elektronen mit den Schwingungen des Kristallgitters besteht. Die Intensität dieser Schwingungen ist aber um so kleiner, je tiefer die Temperatur ist. Außerdem spielen bei jeder Temperatur nur die Gitterschwingungen eine Rolle, deren Frequenz höchstens von der Größenordnung $\frac{kT}{h}$ ist, da die übrigen schon „eingefroren“ sind, so daß mit abnehmender Temperatur die Frequenz und damit die Wellenzahl der wirksamen Gitterschwingungen immer kleiner wird. Andererseits ist aber die Impulsänderung, die ein Elektron durch die Wechselwirkung mit einer solchen Welle erfahren kann, proportional zu der Wellenzahl.

Man hat also bei der Abschätzung des Widerstandes zweierlei zu berücksichtigen: erstens nimmt mit abnehmender Temperatur die Stoßzahl ab, d. h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron in einer bestimmten Zeit eine Änderung seines Geschwindigkeitszustandes erfährt. Aber der Widerstand ist noch keineswegs proportional zu dieser Stoßzahl, die übrigens nach Bloch I proportional T^3 ist, denn außerdem wird die Geschwindigkeitsänderung bei jedem einzelnen Stoß bei tiefen Temperaturen sehr klein, und es ist evident, daß solche Zusammenstöße, bei denen sich die Geschwindigkeit des Elektrons nur wenig ändert, einen geringeren Widerstand bedingen, als solche, bei denen das Elektron in eine völlig andere Richtung gestreut wird.

Da die mittlere Impulsänderung aus Symmetriegründen verschwindet, so wird man erwarten, daß der Widerstand etwa durch das mittlere Quadrat der Impulsänderung gegeben werden wird. Diese setzt sich also zusammen aus der Stoßzahl mal dem mittleren Quadrat der Impulsänderung pro Stoß. Das letztere ist aber proportional dem mittleren Quadrat der Wellenzahl der an dem Stoß beteiligten Gitterschwingungen und folglich proportional zu T^2 . Man würde also in diesem Falle ein $T^3 \cdot T^2 = T^5$ -Gesetz erwarten. Dies wird durch die Rechnungen von Bloch (II) auch bestätigt.

1) W. V. Houston, Ztschr. f. Phys. 46. S. 449. 1928.

Bis hierher waren unsere Überlegungen nichts anderes als eine vereinfachte Wiederholung des Inhaltes von Bloch II. Wir müssen nun den Umständen Rechnung tragen, die in L dargelegt worden sind, und nach denen es nicht zulässig ist, mit der Näherung ganz freier Elektronen zu operieren. Vom Impuls eines Elektrons oder der Impulsänderung beim Stoß zu reden ist dann nicht zulässig, weil auch ohne Stöße schon der Impuls in einem stationären Zustand nicht konstant ist. Statt dessen gibt es noch einen Vektor, der für jeden stationären Zustand einen definierten Wert hat, und der in vieler Beziehung die Rolle des Impulses spielt. Die Komponenten dieses Vektors ξ , η , ζ haben, in geeigneten Einheiten, Werte zwischen $-\pi$ und π . Die oben erwähnte Auswahlregel, die die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Gitterschwingungen bestimmt, modifiziert sich dann so, daß die Änderung jeder Komponente von ξ , η , ζ beim Stoß gleich der entsprechenden Komponente der Wellenzahl der elastischen Welle ist, plus einem ganzzahligen Vielfachen von 2π . In diesem Falle scheint es also zunächst, als ob das obige Argument zur Ableitung des T^5 -Gesetzes versagen würde, denn es gibt auch bei sehr tiefen Temperaturen, d. h. bei sehr langen Gitterwellen, immer Übergänge, bei denen sich z. B. ξ sehr stark ändert, indem nämlich ein Elektron von einem Zustand, in dem ξ fast gleich π ist, in einen solchen übergeht, wo ξ fast gleich $-\pi$ ist. Diese Übergänge erfordern nur eine kleine Wellenzahl der elastischen Welle und eine kleine Energie; sie wurden in L als „Umklappprozesse“ bezeichnet. Es scheint auf den ersten Blick, als ob diese Umklappprozesse eine wesentliche Änderung des Bewegungszustandes des Elektrons bedeuten, so daß also das obige Argument versagt. Auf dieser Überlegung beruht im wesentlichen die Ableitung des T^4 -Gesetzes in L . T^4 erhält man deswegen, weil in diesem Falle, wenn jeder Umklappprozeß eine endliche Änderung hervorruft, der Widerstand einfach durch die Häufigkeit der Umklappprozesse gegeben wird. Diese sind aber bei tiefen Temperaturen seltener als die übrigen Stoßprozesse, weil nur solche Elektronen beteiligt sein können, deren ξ sich von π um weniger unterscheidet, als die Wellenzahl einer noch angeregten Gitterwelle. Diese Wellenzahl und damit die Zahl

der in Frage kommenden Elektronen nimmt aber mit abnehmender Temperatur ab.

Diese Auffassung erweist sich aber bei näherer Betrachtung als unrichtig. Es ist nämlich willkürlich, daß wir für ξ gerade die Werte zwischen $-\pi$ und π gewählt haben, man könnte irgendein anderes Intervall von der Länge 2π wählen, weil in der Definition von ξ (Bloch II oder L) nur $e^{i\xi}$ vorkommt. Die Punkte π und $-\pi$ sind nur willkürlich ausgezeichnet, und in Wirklichkeit schließen sich die Zustände mit $\xi = -\pi$ völlig stetig an die mit $\xi = \pi$ an, so daß ein Übergang von den einen zu den anderen als *kleine* Änderung der Bewegung aufzufassen ist.¹⁾ Demnach kann eine sehr lange Gitterwelle immer nur eine sehr kleine Änderung des Bewegungszustandes hervorrufen, sowohl bei gewöhnlichen als bei Umklappprozessen. Obwohl also die Verhältnisse komplizierter liegen als bei Bloch, wird man doch erwarten, daß das obige Argument noch qualitativ richtig bleibt, und daß demnach ein T^2 -Gesetz resultiert.

Es ist nützlich, sich diesen Sachverhalt auch graphisch zu veranschaulichen, wodurch gleichzeitig die Rolle der Umklappprozesse klar werden wird, und der Grund, warum sich das T^2 -Gesetz aus den *Rechnungen* in L ergab, obwohl dort von der Annahme, daß die Umklappprozesse eine große Änderung der Bewegung bewirken, nicht explizit die Rede war.

Um eine graphische Darstellung zu ermöglichen, werden wir uns zunächst auf den zweidimensionalen Fall beschränken, die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ist dann leicht. In Fig. 1 ist das Gebiet $-\pi < \xi, \eta < \pi$ ausgezeichnet, und die Kurven sind Kurven konstanter Energie. Sie sind gezeichnet für den bei Bloch I behandelten Spezialfall sehr stark gebundener Elektronen, in dem die Energie proportional zu $\text{const.} - (\cos \xi + \cos \eta)$ ist, gelten aber qualitativ auch im allgemeinen Fall.

Um nun zum Ausdruck zu bringen, daß der rechte Rand

1) Im Grenzfall fast freier Elektronen kommt dies, wie aus den Rechnungen in L hervorgeht, dadurch zum Ausdruck, daß die beiden Zustände $\xi = \pi$ und $\xi = -\pi$, die bei ganz freien Elektronen nach rechts bzw. links laufenden Elektronen entsprechen, miteinander kombinieren und aus ihnen außer einem Zustand mit höherer Energie, (der schon oberhalb der „Stufe“ liegt), eine stehende Welle entsteht.

der Figur sich stetig an den linken anschließen läßt, empfiehlt es sich, die Figur periodisch zu wiederholen. Darin sind also im thermischen Gleichgewicht die Elektronen so verteilt, daß alle Zustände, deren Energie unterhalb einer gewissen Grenze liegt, besetzt sind, alle übrigen leer. Je nach der Zahl der

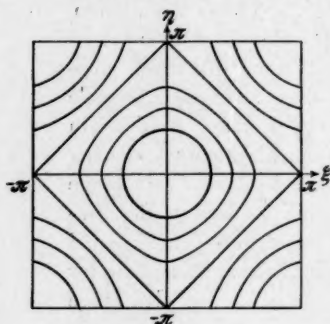
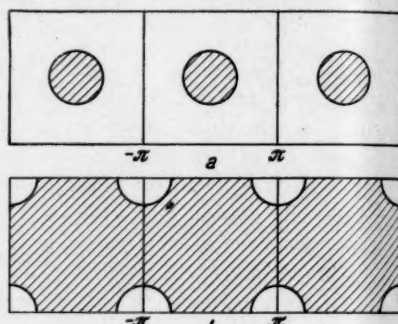
Kurven $E = \text{const}$

Fig. 1



Grenzfälle der Gleichgewichtsverteilung

Fig. 2

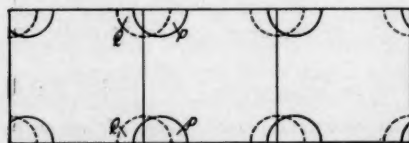
Elektronen wird also die Verteilung entweder so aussehen wie in Fig. 2a oder 2b.

Der Einfluß eines elektrischen Feldes in der x -Richtung

besteht nun darin, die ganze Verteilung nach rechts zu verschieben. Es ruft also im Falle a eine Verteilung nach Fig. 3a, im Falle b nach Fig. 3b hervor. In beiden Fällen ist die Wirkung des elektrischen Feldes dieselbe, als ob Elektronen von den Zuständen P nach den mit Q bezeichneten gebracht worden wären. Damit ein Gleichgewichtszustand mög-



a



b

Verschiebung durch das elektrische Feld

Fig. 3

lich ist, muß also die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen in der Lage sein, sie wieder zurückzubefördern. (Die Ausdrücke „zurück“, „von rechts nach links“ usw. beziehen sich nicht auf die Bewegung der Elektronen im wirklichen Raum, sondern nur auf die Änderung ihres Zustandes und des zugehörigen Bildpunktes in der Figur.)

Die erwähnte Auswahlregel (L , Gl. (6)) sieht in dieser Figur so aus, daß zu einer Verschiebung eines Elektrons diejenige Gitterwelle notwendig ist, deren Wellenvektor gerade gleich der Verschiebung in dieser Figur ist. „Verschiebung“ ist hier zwar kein eindeutiger Begriff, da wegen der Periodizität der Figur zu jedem Zustand unendlich viele Bildpunkte gehören; sie wird aber eindeutig durch die Forderung, daß man solche Bildpunkte für Anfangs- und Endzustand wählen soll, daß alle drei Komponenten des Verschiebungsvektors absolut kleiner als π sind.

In dieser Form enthält die Auswahlregel bereits die normalen und die Umklappprozesse, wobei die letzteren dann vorliegen, wenn zwischen Anfangs- und Endzustand eine der Linien $\xi = \pm \pi, \pm 3\pi, \dots$ liegt.

Wenn man dies beachtet, so sieht man, daß im Fall a Elektronen in der Figur von rechts nach links, im Fall b aber von links nach rechts befördert werden müssen, um das Gleichgewicht wiederherzustellen. Im Falle a werden also nach links laufende Gitterwellen verbraucht (bzw. nach rechts laufende erzeugt) und es entsteht ein Überschuß von nach rechts laufenden Wellen, im Fall b umgekehrt.

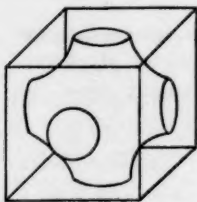
Im zweidimensionalen Fall ist also bei tiefen Temperaturen ein Gleichgewicht nur dann möglich, wenn man berücksichtigt, daß auch noch Elektronen vorhanden sind, deren Energie sich von E_0 um mehr als kT unterscheidet, bzw. Gitterschwingungen mit $\hbar\nu \gg kT$. Die Berücksichtigung dieses Umstandes liefert aber eine mit abnehmender Temperatur exponentiell zunehmende Leitfähigkeit.

Daß auch die Berücksichtigung der hier vernachlässigten Anharmonizitäten der Gitterschwingungen nicht imstande ist,

einen Widerstand von der empirischen Größenordnung zu erklären, wurde in L gezeigt.¹⁾

Diese Sachlage ändert sich aber, wenn man zu drei Dimensionen übergeht. Die Zustände der Elektronen werden hier durch drei Zahlen ξ, η, ζ beschrieben, und im Raum dieser Variablen stellt $E = E_0$ eine Fläche dar, innerhalb deren sich alle Elektronen befinden, und innerhalb deren alle Plätze besetzt sind. Für die Gestalt dieser Fläche sind nun drei verschiedene Fälle möglich:

1. Ist die Zahl der Elektronen sehr klein, so kommen nur kleine Werte von ξ, η, ζ in Frage. Dort läßt sich E nach Potenzen entwickeln, und da die ersten Glieder verschwinden, so sieht man sofort, daß die Fläche $E = E_0$ eine Kugel (bzw. bei nichtkubischem Kristall ein Ellipsoid) ist. Dieser Fall ist völlig analog zu dem oben diskutierten Fall a , insbesondere gilt auch hier, daß die Veränderung in der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die durch ein nach rechts gerichtetes Feld hervorgerufen wurde, nur unter Verbrauch nach links gerichteter Gitterwellen rückgängig gemacht werden kann.



Fläche $E = \text{const}$
für drei Dimensionen

Fig. 4

2. Wächst die Zahl der Elektronen, so wächst auch diese Kugel und deformiert sich dabei. Schließlich erreicht sie den Würfel $|\xi| = \pi; |\eta| = \pi; |\zeta| = \pi$, den sie zunächst in einem Punkt berührt. Bei weiterem Wachsen schneidet sie jede Fläche des Würfels in einer Kurve vom Typus der Fig. 1. In diesem Fall hat die Fläche eine komplizierte Gestalt, die Fig. 4 zu veranschaulichen versucht. Wichtig für unsere Betrachtungen ist, daß die Fläche in diesem Fall mehrfach zusammenhängend ist.

1) L. Nordheim (Ann. d. Phys. (5) 9. S. 607. 1931) hat an der Beweiskraft der in L angegebenen Abschätzungen gezweifelt. In einer Diskussion über diese Frage mit Hrn. Nordheim hat sich aber ergeben, daß diese Abschätzungen ein unmittelbarer Beweis für die im Text angegebene Behauptung sind.

Daraus folgt nämlich der folgende, aus der Fig. 4 unmittelbar ersichtliche Umstand: Schneidet man die Fläche durch Ebenen etwa parallel zu ξ, η , so ergeben die Ebenen, die sich in der Nähe der Würfelflächen $|\zeta| = \pi$ befinden, eine Schnittfigur vom Typus der Fig. 2a, weil nämlich die Schnittfigur mit der Würfelfläche selbst von diesem Typus ist; die Ebenen in der Nähe des Koordinatenanfangspunktes ergeben aber eine Schnittfigur vom Typus 2b, weil wir wissen, daß die Fläche bis an alle Würfelkanten heranreicht. Mit anderen Worten: In diesem Fall ist ein Teil der Fläche analog zu Fall a, ein anderer Teil analog zu Fall b; ein Teil der Elektronen erfordert zur Rückbeförderung aus den Zuständen, in die sie durch das elektrische Feld gebracht worden sind, nach rechts laufende, ein anderer Teil nach links laufende Gitterwellen. In diesem Fall kann also das Gleichgewicht hergestellt werden, ohne daß in Summa eine Störung in der Verteilung der Gitterschwingungen hervorgerufen wird, wir erhalten also hier bereits in unserem Modell einen endlichen Widerstand.

3. Wächst die Zahl der Elektronen weiter, so zerfallen entsprechend Fig. 1 die Schnittkurven mit dem Würfel in je vier getrennte Zweige, und entsprechend zerfällt die ganze Fläche in acht einzelne Flächenstücke, die sich aber bei periodischer Wiederholung der Figur in einzelne einfach zusammenhängende Flächen um die Würfecken zusammenfassen lassen. Dieser dritte Fall ist völlig analog zu dem Fall b bei zwei Dimensionen und für ihn ebenso wie für den ersten gilt das für zwei Dimensionen begründete Ergebnis für den Widerstand, so daß wir also annehmen müssen, daß bei realen Metallen immer nur der mittlere Fall 2 vorliegt.

Die bisherigen Überlegungen waren nur eine graphische Methode zum Beweis dafür, daß nur in dem Fall 2, in dem mit merklicher Wahrscheinlichkeit „Umklappprozesse“ vor sich gehen können, ein Widerstand von der empirischen Größenordnung zu erwarten ist. Um diesen Widerstand und seine Temperaturabhängigkeit abzuschätzen, wurde in L so vorgegangen, daß man die Umklappprozesse als klein betrachtete, und in erster Näherung diejenige Verteilung ansetzte, die sich ohne Umklappprozesse und ohne elektrisches Feld einstellen kann.

In unserer Figur bedeutet dies, daß wir die (periodisch wiederholte) Figur längs der Würfebenen aufschneiden und in jedem einzelnen Würfel die Verteilung ansetzen, die in L Gl. (18) angegeben ist. Lassen wir nun die Umklappprozesse zu, d. h. erlauben wir auch Übergänge über die Würfelflächen, so ist die Verteilung der Elektronen an der Würfelfläche unstetig, es ist evident, daß die Umklappprozesse, die diese Unstetigkeit natürlich ausgleichen, da die Würfelflächen nur mathematisch, nicht physikalisch ausgezeichnet sind, keine kleine, sondern eine große Änderung der Verteilung hervorrufen werden.

Unsere Methode der Betrachtung läßt aber auch sofort erkennen, in welcher Richtung man ein geeignetes Näherungsverfahren zu suchen hat: Läßt man eine Zeitlang nur ein elektrisches Feld (aber nicht die Gitterschwingungen) auf die Elektronen wirken, so erhält man eine Verschiebung der ganzen (periodischen) Figur in der ξ -Richtung. Schaltet man dann das elektrische Feld ab, und läßt die Elektronen mit den Gitterschwingungen in Wechselwirkung treten, so gibt die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht wieder einstellt, offenbar ein Maß für den Widerstand. Diese Geschwindigkeit hängt aber erstens von der Häufigkeit der Zusammenstöße ab, zweitens davon, wie weit ein einzelner Stoß ein Elektron in den „Impulsraum“ ξ, η, ζ zu verschieben vermag. Es kommt also nicht, wie wir früher glaubten, auf das mittlere Quadrat der Änderung von ξ an, das für die Umklappprozesse endlich ist, sondern auf das mittlere Quadrat der Verschiebung in dem periodisch wiederholten Würfel. Damit ist aber gleichbedeutend das mittlere Quadrat des Wellenvektors der beteiligten Gitterschwingungen, das nach dem zum Anfang dieses Abschnittes gegebenen Argument proportional mit T^2 ist.

Wir vermuten also, daß ein korrektes Näherungsverfahren genau wie bei Bloch ein T^5 -Gesetz ergeben wird. Der nächste Abschnitt wird diese Vermutung bestätigen.

3. Formale Diskussion

Wir gehen aus von L , Gl. (13), und behalten im folgenden die Bezeichnungen von L bei. Insbesondere beachten wir, daß

die in der Gleichung auftretenden Koeffizienten $W_{\xi\xi'f}$ nur dann von Null verschieden sind, wenn die Indizes die Bedingung (L 12a) erfüllen, und daß sie wegen des zeitabhängigen Faktors bei der Summation nur an den Stellen etwas ausgeben, wenn

$$(1) \quad E(\xi') - E(\xi) = h\nu(f).$$

Wir benutzen wieder den Ansatz (L, 14), und setzen noch

$$(2) \quad \eta_1 = \frac{\varphi(\xi)}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi'} + 1)}; \quad N_1 = \frac{\Phi(f)}{(e^x - 1)(e^{-x} - 1)},$$

so daß wir als Stationaritätsbedingung die Gleichungen

$$(3a) \quad \left\{ \sum_{\xi\xi'} \frac{W_{\xi\xi'f}}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi'} + 1)(e^x - 1)} \{ \varphi(\xi') - \varphi(\xi) - \Phi(f) \} \right. \\ \left. = - \frac{2\pi a e F}{h} \frac{\partial n_0}{\partial \xi}, \right.$$

$$(3b) \quad \sum_{\xi\xi'} \frac{W_{\xi\xi'f}}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi'} + 1)(e^x - 1)} \{ \varphi(\xi') - \varphi(\xi) - \Phi(f) \} = 0$$

erhalten. Entsprechend den Überlegungen des vorigen Abschnittes werden wir bei der Diskussion dieser Gleichungen von vornherein nur mit solchen Funktionen operieren, die in der periodisch wiederholten Figur stetig sind, d. h. für die

$$\varphi(\pi, \eta, \zeta) = \varphi(-\pi, \eta, \zeta).$$

Man kann leicht beweisen, daß diese Gleichung wirklich lösbar ist, d. h. daß die homogene Gleichung nur triviale Lösungen hat, wenn man nur weiß, daß die Koeffizienten W im allgemeinen (d. h. abgesehen von Gebieten geringerer Mannigfaltigkeit), von Null verschieden sind, sobald nur die Bedingungen (L, 12a) und (1) erfüllt sind, und wenn auch wirklich solche Indexkombinationen vorkommen, bei denen die rechte Seite von (L, 12a) nicht verschwindet. Doch soll dieser Beweis hier übergangen werden.

Zur weiteren Diskussion der Gleichungen ist es bequem, sie in eine zusammenzufassen, indem man Φ eliminiert. Bezeichnen wir nämlich

$$(4) \quad \sum_{\xi\xi'} \frac{W_{\xi\xi'f}}{(e^\xi + 1)(e^{-\xi'} + 1)} = U(f),$$

so folgt unmittelbar aus (3b)

$$\Phi(f) = \frac{1}{U(f)} \cdot \sum_{\xi, \xi'} \frac{W_{\xi, \xi' f}}{(e^{\epsilon} + 1)(e^{-\epsilon'} + 1)} [\varphi(\xi') - \varphi(\xi)]$$

und daher:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_{\xi, \xi'} \frac{W_{\xi, \xi' f}}{(e^{\epsilon} + 1)(e^{-\epsilon'} + 1)(e^{\epsilon} - 1)} \{ \varphi(\xi') - \varphi(\xi) \\ & - \frac{1}{U(f)} \sum_{\xi'', \xi'''} W_{\xi'', \xi''' f} \frac{\varphi(\xi''') - \varphi(\xi'')}{(e^{\epsilon''} + 1)(e^{-\epsilon'''} + 1)} \} = - \frac{2\pi a e F}{h} \frac{\partial n_0}{\partial \xi} \end{aligned} \right.$$

Diese Integralgleichung hat bereits große Ähnlichkeit mit der bei Bloch II¹⁾ auftretenden, und die Methode zur Angabe der Temperaturabhängigkeit ihrer Lösung ist genau analog der dort benutzten.

Wir beschränken uns dabei auf den Fall 2 der vorhergehenden Diskussion, in dem sich die interessanten Prozesse in der Nähe der Fläche $E = E_0$ abspielen, weil nur in diesem Fall überhaupt eine einfache Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist.

In diesem Fall können wir alle die Prozesse, deren Wahrscheinlichkeit mit abnehmender Temperatur exponentiell gegen Null geht, fortlassen, und dann durchlaufen wegen der rasch veränderlichen Faktoren im Nenner ξ und ξ' im ersten Glied, bzw. ξ'' und ξ''' im zweiten Glied von (5) nur sehr eng benachbarte Werte, d. h. solche, die sich nur um die Wellenzahl einer noch thermisch angeregten Gitterschwingung unterscheiden. Das nächstliegende wäre es daher, anzunehmen, daß $\varphi(\xi)$ langsam veränderlich ist, und die Differenz $\varphi(\xi') - \varphi(\xi)$ nach Taylor zu entwickeln. Tut man dies jedoch, so sieht man sofort, daß die Gleichungen wegen der schnell veränderlichen Faktoren im Nenner nicht durch eine langsam veränderliche Funktion erfüllbar sind. $\varphi(\xi)$ wird vielmehr sehr stark von der Energie abhängen, und zwar so, daß es sich in einem Energiegebiet von der Größenordnung kT schon um seine eigene Größenordnung ändert. Dagegen wird es auf einer Fläche $E = \text{const}$ langsam veränderlich sein, denn es wird keinen rasch oszillierenden Charakter haben und auch nicht eine bestimmte Richtung besonders scharf auszeichnen.

1) Bloch II, Gl. (6).

Wir werden also annehmen (was nachträglich durch die Widerspruchsfreiheit der resultierenden Gleichungen gerechtfertigt wird), daß die Funktion $\varphi(\xi)$ auf einer Fläche $E = \text{const}$ sich nur in Gebieten von der Größenordnung der ganzen Energiefläche um ihren eigenen Betrag ändert.

Demnach können wir die Differenz $\varphi(\xi^*) - \varphi(\xi)$ in zwei Teile zerlegen, indem wir einen Punkt ξ^* aufsuchen, der von ξ aus senkrecht zur Energiefläche liegt, und der die gleiche Energie wie ξ hat. Dann ist

$$(6) \quad \varphi(\xi^*) - \varphi(\xi) = [\varphi(\xi^*) - \varphi(\xi^*)] + [\varphi(\xi^*) - \varphi(\xi)].$$

Hierin ist der erste Term von der Größenordnung von φ selbst, denn der Energieunterschied zwischen ξ und ξ^* ist von der Größenordnung kT .

Für das zweite Glied ist eine Taylorentwicklung zulässig; wir können also schreiben:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi(\xi^*) - \varphi(\xi) &= \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} (\xi^* - \xi) + \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} (\eta^* - \eta) + \dots \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} (\xi^* - \xi)^2 + \dots \end{aligned} \right.$$

Dieser Ausdruck ist in (5) einzusetzen und über f zu summieren. Dabei summieren wir zuerst über die Richtungen bei festgehaltenem Betrag von f und beachten, daß in erster Näherung bezüglich T/Θ , d. h. wenn man die Energiefläche in Gebieten von der Größe des Vektors f als eben ansehen kann, alle Richtungen von $(\xi^* - \xi)$, die in der Energiefläche liegen, gleich häufig vorkommen. Bei der Summation über die Richtungen verschwindet also der erste Term der Taylorreihe. Berücksichtigt man in diesem Term die Krümmung der Energiefläche, so erhält man noch etwas von Null Verschiedenes, das aber, da schon höhere Terme in T/Θ berücksichtigt sind, schon von der Größenordnung des zweiten Termes ist.

Mit anderen Worten: der ganze Ausdruck (7) ist nur von der Größenordnung

$$\varphi \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2$$

d. h. um $\left(\frac{T}{\Theta} \right)^2$ kleiner als der erste Teil der Differenz (6).

Es läge also nahe, ihn in (6) zu vernachlässigen. Aber genau analog zu Bloch II stellt sich heraus, daß die inhomogene

Gl. (5) bei Vernachlässigung dieses Ausdrucks nicht mehr lösbar ist, weil die homogene Gleichung eine nicht triviale Lösung bekommt. Die Vernachlässigung dieses Gliedes bedeutet nämlich, daß wir die Abhängigkeit der Funktion von der Richtung vernachlässigen; dann ist aber offenbar die homogene Gleichung für alle die Funktionen erfüllt, die nicht von der Energie, sondern nur von der Richtung abhängen. Es läßt sich sehr leicht zeigen, daß unter diesen Funktionen auch solche existieren, die nicht auf der rechten Seite von (5) orthogonal sind.

Die Lösbarkeit von (5) und damit der Widerstand wird also nur durch das zweite Glied von (6) bedingt, und durch eine Argumentation, die völlig der in Bloch II und in *L* benutzten analog ist, folgt sofort, daß der Widerstand selbst von der Größenordnung dieses Gliedes ist.

Das erste Glied in (6) gibt zu (5) einen Beitrag, der, wie aus Bloch I hervorgeht, proportional zu T^3 ist, und daher wird das zweite Glied und damit der Widerstand, wie wir vermuteten, proportional zu T^5 .

Die Größenordnung des Widerstandes ist dann natürlich schon aus Dimensionsgründen dieselbe wie bei Bloch, d. h. wir können nunmehr auch von den hier entwickelten Vorstellungen ausgehend, die Formel (10), Bloch II bestätigen, wobei natürlich der Zahlenfaktor, genau wie bei Bloch, nur größenordnungsmäßig gemeint ist.

Die Blochsche Formel liefert allerdings noch ein weiteres quantitatives Resultat, nämlich eine Beziehung zwischen dem Koeffizienten des linearen Gesetzes für hohe und dem des T^5 -Gesetzes für tiefe Temperaturen. Diese Relation besteht in der vorliegenden Theorie nicht, das Verhältnis dieser Koeffizienten hängt vielmehr von der speziellen Gestalt der Funktion $E(\xi, \eta, \zeta)$ ab, die für verschiedene Metalle obendrein verschieden sein dürfte. Es ist daher eine erstaunliche und uns unverständliche Übereinstimmung, daß nicht nur der Zahlwert dieses Verhältnisses für verschiedene Metalle fast genau derselbe ist, sondern daß dieser Zahlwert sogar sehr genau mit dem von Bloch für den Spezialfall freier Elektronen berechneten übereinstimmt¹⁾, für den in einer strengen Theorie überhaupt kein T^5 -Gesetz zu erwarten ist.

1) E. Grüneisen, Leipziger Vorträge 1930, S. 46.

4. Anwendung auf die magnetische Widerstandsänderung

Die Überlegungen in L , die wir in den vorstehenden Abschnitten kritisiert haben, wurden in einer späteren Note¹⁾ benutzt, um einiges über die Widerstandsänderung im magnetischen Feld auszusagen. Die Abänderung dieser Resultate macht sich also auch in den Schlußfolgerungen dieser Note bemerkbar.

Die Abänderungen, die dort anzubringen sind, sind jedoch nicht erheblich. Der Hauptgedanke, daß es bei tiefen Temperaturen zwei „Stoßzahlen“ gibt, bleibt erhalten, weil auch in der vorliegenden Arbeit die Stationaritätsgleichung in zwei Teile zerfällt, die in verschiedener Weise von der Temperatur abhängen, und von denen der größere allein noch nicht ausreicht, um einen von Null verschiedenen Widerstand zu bekommen.

Man kann also die Formeln der erwähnten Note beibehalten, wenn man nur unter W_0 bzw. W_1 die aus den beiden Teilen von (6) entstehenden beiden Teile der Stationaritätsgleichung versteht. Der einzige Unterschied ist der, daß W_1 nicht, wie dort angegeben, proportional T^4 , sondern T^5 ist. Da aber in der Arbeit W_1 immer mit Hilfe des spezifischen Widerstandes der betreffenden Substanz eliminiert worden ist, so bleiben die Schlußformeln unberührt.

5. Vergleich mit der Erfahrung

In der letzten Zeit ist auch Grüneisen (a. a. O.) zu dem Schluß gekommen, daß die experimentellen Ergebnisse eher ein T^5 -Gesetz zu fordern scheinen. Es ist immerhin zu beachten, daß die Experimente, auf die sich Grüneisen stützt, keinen unmittelbaren empirischen Beweis dieses Gesetzes liefern, denn Grüneisen kommt zu diesem Resultat mit Hilfe einer Interpolationsformel, zu deren Prüfung vor allem das Gebiet mittlerer Temperaturen benutzt wird, über das keine Theorie von der Art der vorliegenden (auch nicht die Bloch'sche) etwas aussagt. Eine direkte Diskussion des asymptotischen Verhaltens aus dem empirischen Material wird durch

1) R. Peierls, Ann. d. Phys. [5] 10. S. 97. 1931.

den großen Einfluß des Restwiderstandes bei tiefen Temperaturen sehr erschwert. Jedenfalls schließen die bisher vorliegenden Experimente ein T^5 -Gesetz nicht aus.

6. Zusammenfassung

Es wird darauf hingewiesen, daß ein Näherungsverfahren, das in einer früheren Arbeit des Verfs. benutzt wurde, und auf dem die Ableitung des T^4 -Gesetzes für den Widerstand von Metallen bei tiefen Temperaturen wesentlich beruhte, unerlaubt ist. Ein korrektes Verfahren ergibt Temperaturabhängigkeit und Größenordnung in Übereinstimmung mit Bloch.

Z. Z. Leningrad, September 1931.

(Eingegangen 27. September 1931)

Über magnetische Sättigungserscheinungen bei sehr tiefen Temperaturen

Von Otto Halpern

Das magnetische Verhalten von Gadoliniumsulfat bei hohen und sehr tiefen Temperaturen wird mit Hilfe einfacher quantenstatistischer Überlegungen quantitativ gedeutet. Der Wert für das magnetische Moment ergibt sich in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten. Weiter wird der Zusammenhang mit dem Nernsttheorem, der magnetokalorische Effekt bei tiefen Temperaturen, sowie das mögliche Auftreten von ferromagnetischen Erscheinungen in seltenen Erden und die Abweichung vom Curieschen Gesetz diskutiert.

1. Paramagnetische Sättigungserscheinungen

An magnetischen Sättigungserscheinungen kennen wir neben den hier zunächst nicht zu besprechenden ferromagnetischen Erscheinungen im wesentlichen wohl nur zwei Gruppen von Effekten: Zeitlich voran gehen die Untersuchungen von Kamerlingh-Onnes und Woltjer¹⁾ über das magnetische Verhalten von Gadoliniumsulfat.²⁾ Hier zeigt es sich, daß bei sehr tiefen Temperaturen (etwa von der Größenordnung 1—4°) die Proportionalität des magnetischen Moments mit der erregenden Feldstärke nicht mehr gegeben ist, sondern deutliche Sättigungserscheinungen auftreten. Als zweite Erscheinungsgruppe nennen wir die Untersuchungen von Becquerel über die paramagnetische Rotationspolarisation und die von H. A. Kramers gegebene theoretische Deutung. Wir wollen uns in der vorliegenden Note hauptsächlich mit dem magneti-

1) Kamerlingh-Onnes u. Woltjer, Proc. Amsterdam Acad. 26. S. 626. 1923.

2) Für alle allgemeinen Betrachtungen über magnetische Fragen und ihre Interpretation sei auf Marx, Handb. d. Radiologie, Bd. 6, Art. Debye: Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, bes. Kap. 3—4, hingewiesen; wir werden uns auf diese Darstellung ohne weitere besondere Zitate beziehen.

schen Moment des Gadoliniumsulfates befassen und auf die die Rotationspolarisation behandelnde Theorie von Kramers nur indirekt eingehen.

Sättigungserscheinungen im magnetischen Moment sind bereits nach der klassischen Theorie des Paramagnetismus von Langevin zu erwarten. Bekanntlich gilt nach Langevin für das mittlere magnetische Moment eines Atoms bzw. eines Körpers mit *einander unabhängigen* Trägern permanenter magnetischer Momente die Beziehung

$$(1) \quad M = N \mu \left(\cotg x - \frac{1}{x} \right)$$

$$x = \frac{\mu F}{k T}.$$

Hierin bedeutet M das mittlere magnetische Moment, N die Zahl der Atome, μ das magnetische Moment pro Atom, F die erregende Feldstärke, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Für kleine Feldstärken, d. h. für $x \ll 1$, erhalten wir daraus sofort durch Reihenentwicklung das Curiesche Gesetz

$$(2) \quad M = \frac{C}{T}$$

mit der Curiekonstante

$$C = \frac{N \mu^2}{3 k T}.$$

Für große Feldstärken, bzw. tiefe Temperaturen $x \gg 1$ gilt hingegen der Näherungsausdruck

$$(3) \quad M = N \mu \left(1 - \frac{1}{x} \right).$$

Der Sättigungswert M_∞ ist natürlich durch

$$M = N \mu$$

gegeben.

Die wesentliche Voraussetzung bei der Anwendung der Langevinschen Theorie besteht darin, daß wir die Träger der magnetischen Momente als frei drehbar und jeder Orientierung im Raum fähig ansehen und daß weiter diese Orientierungsbewegung des magnetischen Trägers die der klassischen Statistik, also dem Äquipartitionstheorem entsprechende Energie $k T/2$ besitzt.

Nun wird das mittlere magnetische Moment von Gadoliniumsulfat $(\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O})$ nach den erwähnten Beobachtungen von Onnes und Woltjer über ein weites Intervall von x -Werten nach passender Wahl von μ durch die Langevinsche Kurve gut wiedergegeben. Zur Deutung der Beobachtungen mußten für die beiden verwendeten Proben von Gadoliniumsulfat zwei um einige Prozente verschiedene Werte für μ angenommen werden; dies hat offenbar in Verunreinigungen sowie in Schwierigkeiten bei der Eichung des erregenden magnetischen Feldes seine Ursache und braucht uns hier nicht weiter zu bekümmern.

Diese Deutung mit Hilfe der Langevinschen Formel scheint nun aus mehreren Gründen nicht annehmbar, wie von verschiedenen Seiten bereits hervorgehoben wurde; doch waren die bisher gemachten Vorschläge zur Behebung der Schwierigkeit nicht von Erfolg begleitet. Es scheint tatsächlich kaum vorstellbar, daß ein Molekül im Kristall im Sinne der klassischen Theorie frei drehbar ist und auch noch bei der Temperatur $1,4^\circ$ abs. die Äquipartitionswärme besitzt. Besonders die letzte Tatsache ist durch die Messung der spezifischen Wärme von Kristallen als unmöglich erwiesen.

2. Spin und Richtungsquantelung

Wir versuchen nun, dieses magnetische Verhalten des Gadoliniumsulfates mit Hilfe der Richtungsquantelung zu deuten. Aus spektroskopischen Daten, sowie aus Messungen des paramagnetischen Verhaltens von Lösungen hat sich übereinstimmend¹⁾ ergeben, daß der Grundzustand des Gd^{+++} -Ions ein ^8S -Term ist, dessen mechanisches und magnetisches Moment ausschließlich vom Spin der beteiligten Elektronen herührt. Der Impulswert j ergibt sich so zu $j = \frac{7}{2} \frac{h}{2\pi}$, während der Landésche g -Faktor natürlich gleich zwei zu setzen ist, das magnetische Moment μ also $\frac{7eh}{4\pi mc}$ beträgt. Es ist nun eine durchaus plausible Annahme, daß die Spinorientierung im Kristall durch das äußere Feld und nicht durch die inter-

1) Vgl. Hund, Linienspektrum und periodisches System der Elemente, S. 179, Tab. 78.

atomaren Kräfte festgelegt wird, während verschiedene Orientierungen ohne Energieunterschied kaum anzunehmen wären, wenn der resultierende Impuls sich wenigstens zum Teil aus Bahnimpulsen zusammensetzte. Es zeigt sich nun, daß man das magnetische Verhalten von Gadoliniumsulfat in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen kann, wenn man dem Gd^{+++} -Ion im Sinne der Theorie des anomalen Zeemaneffektes acht mögliche Orientierungen relativ zur Richtung des äußeren Magnetfeldes zuschreibt, denen bzw. die magnetischen Energien

$$\mu H, \quad \frac{5}{7} \mu H, \quad + \dots, \quad - \frac{5}{7} \mu H, \quad - \mu H$$

zukommen. Man erhält so für das mittlere magnetische Moment bei der Temperatur T den folgenden Ausdruck:

$$(4) \quad M = N \mu \frac{e^{+\frac{\mu H}{kT}} + \frac{5}{7} e^{\frac{5\mu H}{7kT}} + \dots - \frac{5}{7} e^{-\frac{5\mu H}{7kT}} - e^{-\frac{\mu H}{kT}}}{e^{\frac{\mu H}{kT}} + e^{\frac{5\mu H}{7kT}} + \dots + e^{-\frac{5\mu H}{7kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}}}$$

oder nach einigen einfachen Umformungen:

$$(5) \quad \left\{ M = N \mu \left\{ \frac{e^x + \frac{5}{7} e^{-\frac{2x}{7}}}{e^x - \frac{5}{7} e^{-\frac{2x}{7}}} - \frac{2}{7} \frac{e^{-\frac{2x}{7}}}{1 - e^{-\frac{2x}{7}}} \right\} \right. \\ \left. x = \frac{7 e h H}{4 \pi m c k T} = \frac{\mu H}{k T} \right.$$

Für hohe Temperaturen und kleine Felder $x \ll 1$ ergibt sich so wieder das Curiesche Gesetz mit

$$(6) \quad C = \left(\frac{e h}{4 \pi m c} \right)^2 \frac{N}{3 k} 63,$$

während für tiefe Temperaturen die Sättigung nicht mehr wie $1 - \frac{1}{x}$, sondern wie

$$(7) \quad M = N \mu \left(1 - \frac{2}{7} e^{-\frac{2x}{7}} \right)$$

verläuft.

Bei dieser Deutung haben wir keine willkürliche Konstante zur Verfügung, da das magnetische Moment μ bereits durch die spektroskopischen Daten als bestimmt angenommen wird.

Aus den beobachteten Werten der Curieschen Konstante ergeben sich nach (6) für das magnetische Moment μ der beiden Modifikationen des Gadoliniumsulfats die Werte

$$6,84 \frac{eh}{4\pi mc} \quad \text{bzw.} \quad 7,07 \frac{eh}{4\pi mc},$$

während der theoretische Wert $7 \frac{eh}{4\pi mc}$ beträgt.

Auch der Temperaturverlauf stimmt bis zu den tiefsten Temperaturen befriedigend überein, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. Man ersieht auch aus dieser Tabelle, daß für den größten Wert von x die Sättigung nicht mehr wie nach der Langevinschen Formel nur 84 Proz., sondern bereits 94 Proz. erreicht hat.

Tabelle 1¹⁾

Magnetisches Moment des Gd^{+++} -Ions als Funktion der Temperatur und erregenden Feldstärke in Prozent des Sättigungswertes.

$x = \frac{\mu H}{k T}$	Beob. in Proz.	Ber. nach (5) in Proz.	$x = \frac{\mu' H}{k T}$	Beob. in Proz.	Ber. nach (1) (Langevin) in Proz.
1,46	53	57	1,67	47	47
1,62	61	61	1,86	54	51
1,73	60	62	1,98	54	53
1,80	61,5	63	2,00	54,5	53,5
1,86	64	64	2,06	57	55
1,94	65	66	2,15	57	55,5
2,21	70	70	2,53	64	62
4,36	89	88	4,84	79	79
5,21	92	91	5,77	81	83
5,73	94	93	6,47	84	85
6,29	95	94	6,98	84	86

3. Magnetokalorischer Effekt und Nernsttheorem

Wenn auch diese quantitative Deutung des magnetischen Verhaltens des Gadoliniumsulfats im wesentlichen befriedigend erscheint, so bleiben doch auch bei dieser Formulierung gewisse Schwierigkeiten thermodynamischer Natur bestehen, mit denen wir uns im folgenden befassen wollen.

1) In Tab. 1 bedeutet μ den spektroskopischen Wert des magnetischen Momentes, während μ' den zwecks bester Anpassung an die Langevinsche Kurve gewählten Wert des magnetischen Momentes angibt.

Bekanntlich kann man die Thermodynamik¹⁾ für den Fall des Auftretens magnetischer Kräfte mit Hilfe der Relation

$$(8) \quad dS = \frac{dU - H dM}{T}$$

zur Behandlung der Erscheinungen heranziehen. Hierin bedeutet U die Energie des Körpers (d. h. also sowohl den gewöhnlichen thermischen als auch den magnetischen Anteil der Energie), H die magnetische Feldstärke, M das magnetische Moment der Volumseinheit und S die Entropie, die sich aus der Entropie der gewöhnlichen Bewegung und der Entropie der magnetischen Freiheitsgrade zusammensetzt. Wir fassen T und M als unabhängige Variable auf. Dann liefert die bekannte Integrabilitätsbedingung die grundlegende Gleichung

$$(9) \quad \frac{\partial U}{\partial M} - H = -T \frac{\partial H}{\partial T}$$

oder auch

$$(9') \quad \frac{\partial U}{\partial M} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H}{T} \right).$$

Zur weiteren Auswertung benötigen wir nun eine Darstellung von H als Funktion von T und M , wie sie uns etwa durch Umkehrung der Relation (1) oder (4) gegeben wird.¹⁾ Solange wir die magnetische Feldstärke H mit der erregenden Feldstärke F identifizieren dürfen, ist M eine Funktion von H/T und es gilt demgemäß

$$(10) \quad \frac{\partial U}{\partial M} = 0.$$

Die Gleichsetzung von H und F ist jedoch nicht durchwegs erlaubt, sondern wir haben vielmehr im allgemeinen die bekannte Lorentz-Plancksche Korrektur

$$(11) \quad F = H + \frac{4\pi}{3} M$$

einzuführen. In diesem Falle wird

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{\partial U}{\partial M} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{H}{T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} + T^2 \frac{4\pi}{3} \frac{\partial}{\partial T} \frac{M}{T} \\ = -\frac{4\pi}{3} M, \quad U = -\frac{2\pi}{3} M^2 + U_0(T). \end{cases}$$

1) Vgl. besonders P. Debye, *Ann. d. Phys.* **81**. S. 1154. 1926.

Für das uns interessierende Problem, nämlich die Bildung der Adiabate aber stellt es sich heraus, daß es belanglos ist, ob wir die Lorentz-Plancksche Korrektur berücksichtigen oder nicht. Wir erhalten nämlich wegen (12') für dS unter Berücksichtigung von (11) den Ausdruck

$$(13) \quad \frac{dS = dU_0 - \frac{4\pi}{3} M dM - \left(F - \frac{4\pi}{3} M \right) dM}{T},$$

also als Gleichung der Adiabate $dS = 0$

$$(14) \quad \frac{dU_0(T)}{dT} - F \frac{dM}{dT} = 0.$$

Dies stimmt mit (8) überein, nur ist an Stelle von H F getreten, das seinerseits wegen (1) und (4) von der Gestalt

$$F = Tf(M)$$

ist.

Wegen (13) bzw. (12') erhalten wir so für die Entropie des magnetisierten Systems

$$dS = \frac{1}{T} \frac{dU_0}{dT} dT - \frac{F}{T} dM$$

$$S = \int \frac{dT}{T} \frac{dU_0}{dT} - \int dM \frac{F}{T}.$$

Diesen Ausdruck können wir nun in zwei Teile zerlegen. Der erste bedeutet die Entropie der gewöhnlichen Wärmebewegung, während der zweite als magnetische Entropie zu bezeichnen ist.

Die magnetische Entropie geht für sehr große Werte von x , also große Feldstärken und tiefe Temperaturen wegen (7) wie $e^{-\frac{2x}{T}}$ gegen Null; für kleine Werte von x wird sie [vgl. (5)] gleich $Nk \log 8$, wie sich auch aus einer einfachen Abzählung mit Hilfe des Boltzmannschen Prinzips ergeben würde. Hingegen würde der Entropieausdruck für große x nach der Langevinschen Formel (1) (vgl. Debye, a. a. O.) proportional $\log x$ werden, also bei endlichem F für verschwindende T gegen Unendlich gehen.

Obwohl nun nach der hier gegebenen Formel die Sättigung bei sehr tiefen Temperaturen exponentiell verläuft, die Entropie also gegen Null geht und nicht logarithmisch unendlich wird, steht der hier verwendete Ausdruck im

Widerspruch zum Nernsttheorem und muß durch die im nächsten Paragraphen zu erwähnenden Energieterme modifiziert werden. Dies sieht man am leichtesten folgendermaßen ein: Bei der von Kamerlingh-Onnes und Woltjer vielfach verwendeten Versuchstemperatur von $1,4^{\circ}$ abs. und bei einer Feldstärke von etwa 20000 Gauss ist die magnetische Entropie praktisch Null geworden. Ebenso liefert eine Abschätzung von Debye unter Zugrundelegung der bekannten spezifischen Wärme der Kristalle bei tiefer Temperatur für die Entropie der Gitterschwingungen bei 1° abs. einen verschwindend kleinen Wert. *Schalten wir nun das magnetische Feld adiabatisch ab, bis es den Nullwert annimmt, so wächst die magnetische Entropie auf*

$$Nk \log 8.$$

Der thermische Entropieanteil kann nicht mehr entsprechend abnehmen, so daß wir hierdurch den „absoluten Nullpunkt erreichen“ könnten.¹⁾

Statistisch sieht man dies etwa so ein: Wenn keine weiteren Kräfte zwischen den magnetischen Momenten wirken und die Wärmebewegung vollkommen eingefroren ist, so vermag doch jedes Gd^{+++} -Ion acht Orientierungen anzunehmen. Diesen acht Orientierungen entspricht dann eine Entropie $k \log(8^N)$. Bei verschwindendem Feld gilt also ganz allgemein für jede Temperatur die Beziehung

$$S = Nk \log 8,$$

die mit der durch das Nernsttheorem geforderten Beziehung

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0$$

in Widerspruch steht.

In der Sprache der Quantenstatistik ausgedrückt, haben wir es bei diesem Modell mit einer Entartung von der Ordnung 8^N zu tun. Entartungen niedriger Ordnung spielen be-

1) Wir bedienen uns hier der gebräuchlichen Redewendung, obwohl sie uns einer Präzisierung dringend bedürftig erscheint, und hoffen, auf diesen Punkt in einer späteren Untersuchung ausführlich zurückkommen zu können.

kanntlich thermodynamisch keine Rolle, während so hohe Entartungen bereits thermodynamische Konsequenzen haben und in unserem Falle sogar die Gültigkeit des Nernsttheorems aufheben würden.

4. Aufhebung der Entartung durch Austauschkräfte; Möglichkeit des Ferromagnetismus

Um Übereinstimmung mit dem Nernsttheorem zu erlangen und die absurden Konsequenzen, betreffend die „Erreichbarkeit des absoluten Nullpunktes“ zu vermeiden, müssen wir annehmen, daß die von uns verwendete Grundlage zur Berechnung des mittleren magnetischen Moments bei extrem tiefen Temperaturen mangelhaft wird, und zwar kann dieser Mangel nur darin bestehen, daß wir den Einfluß gewisser schwacher, aber im Grenzfalle noch zu berücksichtigender wechselseitiger Kräfte vernachlässigt haben. Die magnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ionen liefert diesen Effekt nicht. Dies geht formal bereits aus unserer früheren Bemerkung hervor, daß die Adiabate bei Berücksichtigung der Lorentz-Planckschen Korrektur, die eben der magnetischen Wechselwirkung Rechnung trägt (abgesehen von dem Ansatz von H durch F) ihre Gestalt nicht ändert. Anschaulich sieht man das folgendermaßen ein: Die magnetische Energie ist bei Abwesenheit eines äußeren Feldes ein *Minimum*, wenn die magnetischen Momente sich kompensieren. Diese Kompensation kann aber wegen der acht verschiedenen Lagen bei N -Atomen auf etwa 8^N -Arten entstehen. Derjenige Fall, der nur auf eine Art zu realisieren ist, nämlich Parallelstellung aller Momente würde dem *Maximum der magnetischen Energie* entsprechen, er kommt also bei tiefen Temperaturen nicht in Betracht.

Um die Gestalt der Adiabate, d. h. auch der magnetischen Energie zu ändern, müssen wir auf andere Kräfte zurückgreifen. Diese können etwa die von Heisenberg in die Theorie des Ferromagnetismus eingeführten Austauschkräfte sein. Allerdings liegt hier die Frage viel komplizierter als in der Theorie des Ferromagnetismus, denn dort war das von den Austauschkräften herrührende innere Feld sehr stark (etwa im Verhältnis 10^4) gegen das durch die Magnetisierung ent-

stehende magnetische Feld, so daß man von der Gegenwirkung der Magnetisierung vollkommen absehen konnte. Hier hingegen muß dies nicht ohne weiteres zutreffen und es ist deswegen auch nicht gesagt, welcher Term bei Berücksichtigung der Austauschkräfte am tiefsten liegen wird. Da das Gadoliniumsulfat wegen des vorhandenen Kristallwassers relativ geringe Dichte, also großen mittleren Abstand der *Gd*-Ionen aufweist und die Austauschkräfte mit dem Abstand exponentiell abnehmen, ist es möglich, daß sie hier von der gleichen Größenordnung oder sogar noch kleiner sind, als die magnetischen Kräfte der Spins der *Gd*-Ionen. Es ist also nicht sicher, welcher Zustand dem tiefsten Term entsprechen wird. Dieser tiefste Term kann einer Parallelerichtung aller Spins oder auch nur eines Teils der Spins entsprechen oder auch schließlich völlige magnetische Kompensation liefern.

Wenn beim tiefsten Term unter Berücksichtigung der Austauschkräfte die Majorität der Elementarmagnete orientiert ist, haben wir es mit einem *Ferromagnetikum* zu tun. Dieses Ferromagnetikum wäre dadurch charakterisiert, daß sein Curiepunkt extrem tief liegt, im Einklang mit dem Umstand, daß auch die Austauschkräfte wegen des großen Abstandes der Ionen gering sind. Es wäre in diesem Falle zu erwarten, daß ein bei tiefer Temperatur in einem starken Magnetfeld angenähert gesättigtes Gadoliniumsulfat nach adiabatisch-reversibler Abschaltung des Magnetfeldes unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung remanenten Magnetismus zeigt. Entspricht dem tiefsten Term völlige Kompensation der magnetischen Momente, so tritt kein remanenter Magnetismus auf. In diesem Falle würde noch bis zu sehr viel tieferen Temperaturen herab eine scheinbare Abweichung vom Nernsttheorem bestehen bleiben, so daß man wohl praktisch jenen Temperaturbereich, in dem das Nernsttheorem gilt, kaum erreichen könnte.

Die Versuche von Kamerlingh-Onnes und Woltjer sind bis zu einer Temperatur von $1,3^{\circ}$ abs. unter Verwendung hoher Feldstärken (20000 Gauss) durchgeführt worden. Da aus den vorhergehenden thermodynamischen Überlegungen folgt, daß die für große Feldstärken gültige Unabhängigkeit der Elementarmagnete voneinander nicht strenge zu Recht bestehen kann, müssen wir erwarten, daß bei kleinen

Feldstärken und tiefen Temperaturen, bei denen wir uns sonst nach der Relation $x \ll 1$ im Gebiete des Curieschen Gesetzes befinden würden, Abweichungen von diesem auftreten. Diese Abweichungen werden etwa von dem Typus der Weiss'schen Korrektur sein und damit Schlüsse auf das Verhalten der Permeabilität des Gadoliniumsulfates bei noch tieferen Temperaturen erlauben.

Die Beobachtung des Gadoliniumsulfates bei tieferen Temperaturen oder etwas höheren Feldstärken müßte auch ergeben, daß die Möglichkeit, den Verlauf durch die Langevinsche Formel wiederzugeben, nicht mehr zu Recht besteht; daraus würde dann klar hervorgehen, daß die bisherige Übereinstimmung als zufällig anzusehen ist. Bei tieferen Temperaturen müßte sich nämlich sehr bald der große Unterschied in der nach den beiden Auffassungen bestehenden Sättigung zeigen. Nach der Theorie der Richtungsquantelung sind wir ja, wie erwähnt, nur wenige Prozente von der vollständigen Sättigung entfernt, während nach der Langevinschen Formel das magnetische Moment um beinahe 20 Proz. seines Wertes wachsen könnte.

Bei diesen thermodynamischen Überlegungen ist es wesentlich hervorzuheben, daß sie alle bereits ohne explizite Annahme des Nernsttheorems zu Recht bestehen. Mit andern Worten: Jeder Kristall mit verschwindender spezifischer Wärme muß auch verschwindende magnetische Entropie, d. h. eindeutige Orientierung der Elementarmagnete bei verschwindenden Temperaturen aufweisen. Auch die von Debye vorgeschlagene Verwendung des magnetokalorischen Effektes zur Erreichung tieferer Temperaturen hängt von der Wirkung der von uns postulierten Zusatzkräfte ab.

Schließlich möchten wir noch mit ein paar Worten auf die erwähnte Kramerssche Theorie für die Temperaturabhängigkeit der Magnetorotation hinweisen. Nach dieser Theorie ist es durchaus wesentlich, daß infolge der inneratomaren Kristallfelder der Grundzustand des Gadoliniumions (8 S-Term) beträchtlich aufgespalten ist. Für den Fall des Gadoliniumsulfatpulvers zeigt nun die hier gegebene Ableitung des Temperaturverlaufes der Permeabilität, daß eine derartige Aufspaltung wohl nicht in Betracht kommt. Die

von Kramers berechneten Kristalle haben nun zwar andere Anionen, doch scheint es uns trotzdem sehr unwahrscheinlich, daß deren Verhalten dort so prinzipiell anders sein sollte, als in dem hier behandelten Fall. Man ist also, wenn man beide Deutungen aufrechterhalten will, zu der Annahme gezwungen, daß das Verhalten des Spins in Kristallen grundlegend anders ist als in mehrkristallinen Pulvern.¹⁾

1) Vgl. die Fußnote am Schluß der folgenden Mitteilung.

(Eingegangen 11. Juni 1931)

O. E.

dur
den
sche
nach
sche
mag

lief
Fel
inn
un
we
den
zwi
tau
sar
un
Wa
res
lich
Wa
Sp
die
sin

der
E.

Notiz über die Rotationspolarisation ferromagnetischer Körper

Von Otto Halpern

Die Rotationspolarisation ferromagnetischer Körper wurde bisher durch ein inneres Magnetfeld gedeutet, das, um Übereinstimmung mit den Experimenten zu erlangen, von der Größenordnung des Weiss'schen inneren Feldes sein muß. Es wird hier zu zeigen versucht, wie nach der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus eine solche scheinbare magnetische Doppelbrechung zustande kommt, obwohl ein magnetisches Feld von der erwähnten Größenordnung nicht vorhanden ist.

Die Heisenbergsche Theorie des Ferromagnetismus¹⁾ liefert bekanntlich eine Deutung des Weiss'schen inneren Feldes.²⁾ Im Gegensatz zu den früheren Versuchen, dieses innere Feld auf die elektrostatische Wechselwirkung der Atome und Ionen zurückzuführen, zeigte Heisenberg, daß der wesentliche Zug für die Deutung des Ferromagnetismus in der Einführung der quantentheoretischen Austauschentartung zwischen den einzelnen Elektronen zu suchen ist. Diese Austauschentartung liefert verschiedene Energieniveaus des Gesamtkristalls, die sich durch den resultierenden Gesamtspin und das damit verknüpfte magnetische Moment unterscheiden. Wenn das tiefste Energieniveau einem von Null verschiedenen resultierenden Gesamtimpuls s entspricht, so besteht die Möglichkeit ferromagnetischer Erscheinungen. Die magnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen, bzw. den Spins der Elektronen, ist dabei völlig zu vernachlässigen, da die zugehörigen Energieunterschiede um etwa 10^{-4} kleiner sind als die durch die Austauschresonanz bewirkten.

1) H. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **49**, S. 619. 1928.

2) Für alle Fragen der Molekulartheorie des Magnetismus sei auf den Artikel von P. Debye in Bd. 6 des Handb. d. Radiologie von E. Marx hingewiesen.

In diesem Zusammenhang bedurfte nun die folgende experimentelle Tatsache einer besonderen Erklärung: Der Polarisationszustand von Licht, das durch dünne, magnetisierte Eisenschichten hindurchgegangen oder an magnetisiertem Eisen (Kerreffekt) reflektiert worden ist, erleidet dabei Änderungen, die sich nach der bekannten Theorie der magnetischen Doppelbrechung berechnen lassen. Man findet so, daß das magnetische Feld, das solche Doppelbrechungen hervorrufen würde, etwa von der Größenordnung des inneren Weiss'schen Feldes ist. Derartige intensive magnetische Felder können nun nach der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus nicht auftreten, da ja, wie erwähnt, die magnetischen Spinkräfte auch bei vollständiger Sättigung um mehrere Zehnerpotenzen unterhalb der Kräfte des inneren Feldes liegen. Es erwächst so die Verpflichtung, dieses Verhalten auf Grund der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus verständlich zu machen.

Überlegen wir uns zu diesem Zweck, wie nach der Quantentheorie Doppelbrechung im Magnetfeld zustande kommt. Für diese orientierende Betrachtung genügt die Behandlung des denkbar einfachsten Falles, also etwa eines normalen Zeemaneffektes, wobei Beobachtungs- und Feldrichtung übereinstimmen mögen. Dann haben wir es mit dem bekannten Dublett zu tun, das zwei zirkular polarisierten Wellen entspricht. Doppelbrechung kommt nun zustande, wenn die den beiden zirkular polarisierten Wellen zugeordneten elektrischen Momente ungleich sind. Die magnetische Quantenzahl m' des Endzustandes muß sich von der des Ausgangszustandes m um ± 1 unterscheiden. Jedem Übergang $m \rightarrow m'$ entspricht ein elektrisches Moment $p_{m, m'}$. Wenn die beiden elektrischen Momente $p_{m, m+1}$ und $p_{m, m-1}$ verschieden sind, so erhalten wir Magnetorotation.

Bekanntlich ist das, dem Brechungsindex entsprechende elektrische Moment durch Ausdrücke von der Gestalt

$$(1) \quad p \sim \sum_{l, m'} \frac{f(l, m; l', m')}{\nu^2(l, m; l', m') - \nu^2}$$

gegeben. Hierin sind im allgemeinen sowohl die Oszillatorenstärken f , als auch die Größen $\nu(l, m; l', m')$ Funktionen der

magnetischen Feldstärke; ν bedeutet die Frequenz des einfallenden Lichtes.

Die Heisenbergsche Theorie des Ferromagnetismus berücksichtigt, wie gesagt, nur elektrische Kräfte und die ihnen korrespondierenden Austauscherscheinungen. Ein elektrisches Feld würde nun nach bekannten Sätzen immer Symmetrie in der Quantenzahl m zeigen. Es würden also die Übergänge $m \rightarrow m + 1$ und $m \rightarrow m - 1$ gleiche Brechungsindizes ergeben und so keine Erklärung für das Auftreten der Doppelbrechung liefern. Hingegen bewirken die Austauschglieder ganz dasselbe Verhalten, wie wir es früher vom Magnetfeld geschildert haben. Die Energie derjenigen Zustände, bei denen die Spins parallel gerichtet sind, ist kleiner als derjenigen Zustände, wo sich die magnetischen Momente der Spins gegenseitig im wesentlichen kompensieren [vgl. hierfür die Heisenbergschen Formeln (14) und (17) a. a. O.]. Diese Termverschiebung bewirkt eine Aufspaltung der im Nenner von (1) stehenden Eigenfrequenzen $\nu(l, m; l', m')$. Über die Abhängigkeit der Übergangselemente f von den Austauschkräften vermögen wir keine Aussage zu machen, da sie sich beim heutigen Stande der Theorie wohl jeder Berechnung entziehen.

Hier ist noch der folgende Umstand zu beachten: Die Theorie des Ferromagnetismus ist im wesentlichen nur für den einfachen Fall durchgeführt worden, daß sich alle Atome in S -Zuständen befinden. Für die Übergangselemente sowohl wie die Frequenzen kommen nun aber in erster Reihe die Übergänge zu P -Zuständen in Betracht, da nur für diese das (ungestörte) Matricelement gemäß dem Auswahlprinzip nicht verschwindet.

Die Analogie besteht nun in folgendem: Das magnetische Feld beeinflußt bei den bekannten Fällen der magnetischen Doppelbrechung im allgemeinen die den Übergängen zugeordneten Matrizenelemente und Frequenzen. Der Einfluß der Austauschkräfte, d. h. des inneren Feldes, bewirkt qualitativ das gleiche. Auch er ändert die einzelnen Frequenzen und die Übergangswahrscheinlichkeiten ab. Eine exakte Berechnung ist deshalb unmöglich, da man ja auch in der bisherigen Theorie nicht die Energieniveaus, sondern nur den Schwerpunkt der Energieverteilung zu berechnen imstande war und

hier die Verhältnisse doch unvergleichlich komplizierter liegen. Doch können wir jedenfalls mit Sicherheit sagen, daß die Energieniveaus Änderungen von der Größenordnung des inneren Feldes erfahren und damit auch die den Übergängen zugeordneten Momente bzw. die aus ihnen abgeleiteten Brechungsindizes Doppelbrechung von der gleichen Größenordnung verursachen werden; es müßte eine ganz unwahrscheinliche zufällige Kompensation des Einflusses der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Frequenzänderung eintreten, um die Größenordnung der zu erwartenden Doppelbrechung herabzusetzen.

Trotz der Unmöglichkeit einer exakten Berechnung kann man also behaupten, daß die eingangs erwähnten optischen Effekte der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus nicht widersprechen, sondern nach dieser Theorie qualitativ und der Größenordnung nach zu erwarten sind.

Diese und die vorhergehende Mitteilung erscheinen aus äußeren Gründen sehr verspätet: sie gehen noch auf das Jahr 1928 zurück, in dem der Verf. durch ein International Research Fellowship in die Lage versetzt wurde, im Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig zu arbeiten. Der Verf. möchte Hrn. Prof. Heisenberg auch an dieser Stelle für vielfache Anregung und Förderung auf das wärmste danken; auch ist er Hrn. Prof. Debye für mehrere Mitteilungen und Literaturhinweise bei der Behandlung des Gadoliniumsulfats zu großem Dank verpflichtet.

(Eingegangen 11. Juni 1931)

Über die Beugung langsamer Elektronen an Ionenkristallen mit besonderer Berücksichtigung des inneren Potentials von Calcit und Aragonit

Von W. Dames

(Gekürzte Würzburger Dissertation)

(Mit 9 Figuren)

Inhalt: I. Einleitung: 1. Allgemeines; 2. Versuchsverfahren. — II. Die Apparaturen: 1. Die Vakuumeinrichtung; a) Röhre mit festem Winkel; b) Drehröhre; 2. Die elektrische Einrichtung der Apparatur. — III. Die Messungen: 1. Allgemeiner Teil; a) Justierung der Kristalle; b) Zur Technik der Messungen; c) Änderung der Versuchsbedingungen; d) Die allgemeinen Ergebnisse; 2. Spezieller Teil; a) Zuordnung der Maxima; b) Die speziellen Ergebnisse; c) Die zahlenmäßige Darstellung der speziellen Ergebnisse. — IV. Diskussion: 1. Über das innere Potential von Calcit; 2. Über das innere Potential von Aragonit; 3. Über die Fehler der Messungen. — V. Zusammenfassung.

I. Einleitung

1. Allgemeines

Beugungsversuche mit langsamen Elektronen wurden vielfach in den letzten Jahren vorgenommen, die zum Ziele hatten, neben den allgemeinen Interferenzphänomenen das innere Potential von Kristallen zu messen. Es waren dies hauptsächlich Arbeiten von Davisson und Germer, Rupp, Farnsworth und Rose, die sowohl Einkristalle von Metallen wie Kristalle von Ionenleitern zum Gegenstand ihrer Untersuchungen hatten. Die experimentellen Schwierigkeiten bei diesen Arbeiten sind dadurch groß, daß ein extrem gutes Vakuum erforderlich ist. Durch diesen Umstand ist es auch zu verstehen, daß manche Arbeiten ergebnislos endeten und mannigfache Einwände auftreten konnten. Die Frage nach der Reproduzierbarkeit der Maxima, das Auftreten halber Ordnungszahlen, die Aufladung nichtleitender Kristalle durch

die zur Beugung verwandten Elektronen und die Verschiebung der Beugungsmaxima mit der Temperatur sind zum Teil noch unzureichend geklärt.

Vorliegende Experimentaluntersuchung beschäftigt sich im allgemeinen Teil mit der Frage der Reproduzierbarkeit und in einem speziellen Teil mit den Fragen der halben Ordnungszahl und der Lage der Beugungsmaxima bei aufgeladenen, ausgeheizten, erwärmten und bestrahlten verwendeten Kristallen.

Neben dieser Zweiteilung der eigentlichen Untersuchung gliedert sich die Arbeit in zwei weitere Hauptabschnitte, die sich mit der Beschreibung der verwendeten Apparaturen und der Diskussion der Ergebnisse befassen, die vorwiegend das innere Potential von CaCO_3 in den beiden vorkommenden Kristallformen des Calcits, eines rhomboedrischen Gittertyps, und des Aragonits, eines rhombisch-pseudohexagonalen Gittertyps behandelt.

2. Versuchsverfahren

Die Methode, die für die vorliegende Untersuchung über Elektronenbeugung angewendet wurde, ist die von E. Rupp entwickelte und des öfteren veröffentlichte.¹⁾ Sie besteht mit kleinen Abänderungen aus einer Analogie zum Braggverfahren mit Röntgenstrahlen. Der Unterschied gegenüber dem Braggverfahren ist, daß man nicht durch Schwenken des Auffängers von Winkelbereich zu Winkelbereich die Beugungsmaxima aufsucht, sondern den Auffänger festläßt und die Maxima durch Änderung der Elektronenwellenlänge an ihm vorüber wandern läßt. Da sich die Wellenlänge ausdrückt als Funktion der Elektronengeschwindigkeit v durch: $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ oder nach Einsetzen der Werte für m , e und h als Funktion der Voltgeschwindigkeit V durch:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

wenn V in Volt gemessen ist, so wird die Wellenlänge stetig mit der Beschleunigungsspannung V geändert. Die Beugungsmaxima stellen sich also auch als Funktion der Voltgeschwindigkeit dar und man spricht kurz von der „Voltlage der Maxima“.

1) E. Rupp, *Ann. d. Phys.* [5] **1.** S. 801. 1929; ebenda [5] **5.** S. 453. 1930; Leipziger Vorträge 1930; W. Boas u. E. Rupp, *Ann. d. Phys.* [5] **7.** S. 983. 1930.

Die Braggsche Bedingung ist insofern erfüllt, als der Inzidenzwinkel stets gleich dem Reflexionswinkel ist. Der Beugungsvorgang spielt sich natürlich im Hochvakuum ab.

II. Die Apparaturen

Die Apparaturen gliedern sich in zwei Hauptbestandteile: die Vakuumeinrichtungen, deren Wesentlichstes die Versuchsröhren sind, und die elektrische Schaltung mit den Meßgeräten.

1. Die Vakuumeinrichtung

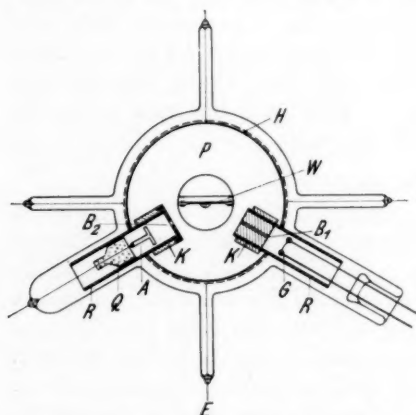
Die Röhren wurden in zwei Typen verwendet. Der erste Typ war die feste Röhre, die von Rupp bis zu der übernommenen Form entwickelt war. Der zweite Typ war eine Drehröhre, die von Rupp angegeben und im Laufe der Arbeit gemeinsam mit ihm entwickelt wurde.

a) Röhre mit festem Winkel

Zunächst seien die Röhren mit festem Winkel nochmals beschrieben, die in den früheren Veröffentlichungen von Rupp¹⁾ schon angeführt wurden. Die Fig. 1 zeigt das ausführliche Schema einer solchen Röhre im Schnitt senkrecht zur Rohrachse.

Eine Grundplatte P aus Aluminium wird von den vier Drahteinschmelzungen E im zylindrischen Glaskolben gehalten. An ihrer Kreisperipherie ist ein feinmaschiges Kupfernetz H von 70 mm Höhe zylindrisch aufgesetzt, um den feldfreien Raum zu gewährleisten gegenüber eventuellen Aufladungen der Glaswand. Die Grundplatte trägt zwei aufgeschraubte Kupferklötze K , deren jeder mit einer großen Bohrung versehen ist zur Fassung der Kupferrohre R . Auf die Rohre R ist je eine Blende aufgepreßt. Die Blende B_1 mit 0,2 mm Bohrung und 10 mm Länge blendet die aus dem Glühdraht austretenden Elektronen fein aus. Die Blende B_2 von 0,3 mm Bohrung und 0,5 mm Länge blendet die reflektierten Elektronen vor dem Auffänger A aus. Auf der Grundplatte P sitzt zentrisch noch der Halter W , der zur Fassung des zu untersuchenden Kristalls dient. Kristall, Glühdrahtblende und Auffängerblende werden vor dem Einschmelzen der Apparateile in den Glaskolben justiert, dann die Blendenrohre aus den Kupferklotzfassungen wieder herausgezogen. Nachdem die Einschmelzung der Grundplatte in den Glaskolben vorgenommen ist, werden

die Blendenrohre wieder eingesetzt und haben stets ihre justierte Stellung. Der Glühdraht *G* aus einem gestreckten 6 mm langen Wolframdraht von 0,1 mm Stärke ist an die starren Zuführungen eines Lampenquetschfußes angeschweißt, der an den Kolben angeschmolzen wird. Der Auffänger *A* steckt durch Quarz *Q* isoliert fest in dem Kupferrohr *R* und ist durch eine Einsmelzung nach außen geführt. Von oben, axial in die Röhre, reicht ein stark belastbarer Lampenquetschfuß, der ein stärkeres Wolframband *S* trägt. Dieses



Schnitt durch die Röhre mit festem Winkel

Fig. 1

Band dient dazu, den Kristall mit 15—20 kV Elektronen zu beschießen, ferner zum Ausheizen der Metallteile, die durchweg aus Kupfer sind, und in besonderen Fällen zum Erwärmen und Belichten des Kristalls.

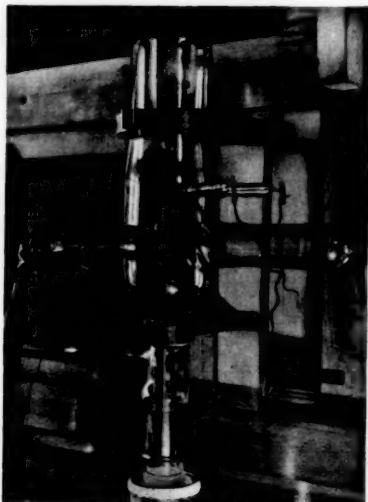
Nach unten verjüngt sich der Kolben zu einem dünnen Ansatzrohr, an dem seitlich die Verbindung mit der Diffusionspumpe angeschmolzen ist. Das

Ansatzrohr ist in seinem unteren Ende mit Calciumspänen gefüllt und wird mit flüssiger Luft gekühlt zur Erreichung eines guten Vakuums. Zwischen Pumpe und Röhre befindet sich eine weitere mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrieretasche. Die Metallteile haben mit Ausnahme des Auffängers und des Glühdrahtes untereinander metallischen Kontakt. Die Röhren haben nur Einsmelzungen und keine Kitt- oder Schliffstelle. Sie werden mit der leuchtenden Flamme eines großen Handgebläses ausgeheizt. Die Güte des Vakuums wird geprüft durch Anlegung einer Spannung von 15—20 kV zwischen Glühdraht *S* und der geerdeten Grundplatte. Ferner dadurch, daß die Röhre beim Ausheizen mit 15—20 kV Elektronen hart bleibt.

Für jeden Einfallswinkel ϑ (dem gegenüber der Glanzwinkel mit φ bezeichnet werde) ist eine eigene Röhre erforderlich. Beim Umwechseln von Kristallen oder Kristallflächen muß die Röhre aufgeschnitten werden, um eine neue Justierung zu ermöglichen. Diesen Verbrauch an Material, Arbeit und Zeit vermeiden die Drehröhren der zweiten verwendeten Röhrentype. Sie wurden aber auch hauptsächlich deswegen entwickelt, um die Abhängigkeit der Interferenzerscheinungen vom Einfallswinkel zu prüfen.²⁾

b) Drehröhre

Fig. 2 zeigt eine Aufnahme der Drehröhre. Die Fig. 3 stellt einen Schnitt durch die Röhre dar.³⁾ Diese Drehröhren gleichen im allgemeinen und in der Dimensionierung den festen Röhren. Der Fortschritt ist darin zu erblicken, daß mittels einer Zahnradübersetzung Z der Kristall gedreht und das Blendenrohr mit dem Glühdraht zentrisch geschwenkt werden kann. Die Zahnradübersetzung zwischen Glühfadenblende und Kristall hat das Verhältnis 2:1, so daß der Glühdraht den doppelten Drehwinkel zurücklegt gegenüber dem Kristall und somit die Braggsche Bedingung Inzidenzwinkel = Reflexionswinkel stets erhalten ist. Die Betätigung dieser Drehung erfolgt durch eine Achse, die nach unten durchgeführt und mit dem Glas-



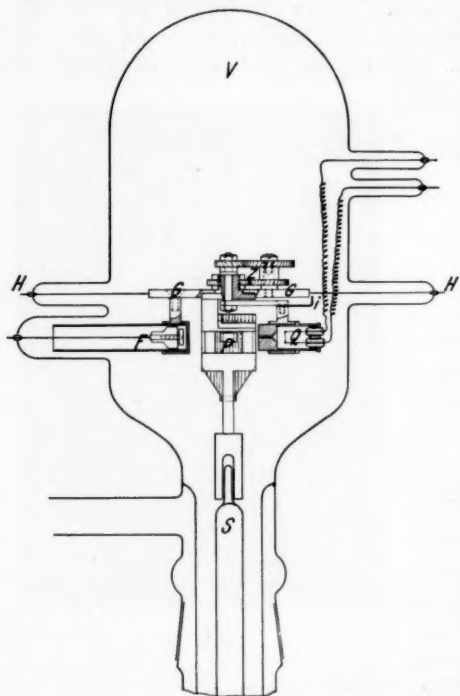
Drehröhre

Fig. 2

2) Dieser Drehröhrentyp wurde von dem Forschungsinstitut der AEG zum Patent angemeldet und ist käuflich bei der Firma E. Leybolds Nachfolger Köln a. Rh.

3) Zwei weitere Abbildungen der Drehröhre erscheinen in dieser Zeitschrift bei J. Laß u. E. Rupp.

fettschliff durch die Kopplung *S* verbunden ist. Der Aufhänger *F* bleibt fest stehen. Der Glühdraht *Q*, der jetzt senkrecht gestellt ist, wird von einem auf das Blendenrohr aufsetzbaren Deckel getragen. Die Zuführungen sind mit fest in dem



Schnitt durch die Drehröhre

Fig. 3

Das Rohr mit dem Fettschliff ist als Ausfrieretasche ausgeführt und im unteren Ende wieder mit Calciumspänen gefüllt. Fettdämpfe werden mit flüssiger Luft ausgefroren.

Die eingestellten Winkel können an einer Skala, die an die durch die Halter *H* erdbare Grundplatte *G* angeschraubt und justiert werden muß, auf Grade abgelesen werden. Dazu dient ein Zeiger *i*, der an dem Blendenrohr des Glühfadens ange-

Deckel sitzenden Glaswicklungen isoliert und nach oben geführt, wo sie durch Einschmelzungen den Kolben verlassen. Der Kristallhalter ist durch den Schliff hindurch mittels eines Drahtes auswechselbar. Der Halter sitzt in einer halben Schlittenfassung an einem Rahmen *P* und wird durch Federn angepreßt, so daß er stets dieselbe Lage einnimmt. Die Kristallhaltevorrichtung ist so getroffen, daß der Kristall mit seiner Reflexionsebene in die Drehachse justiert werden kann.

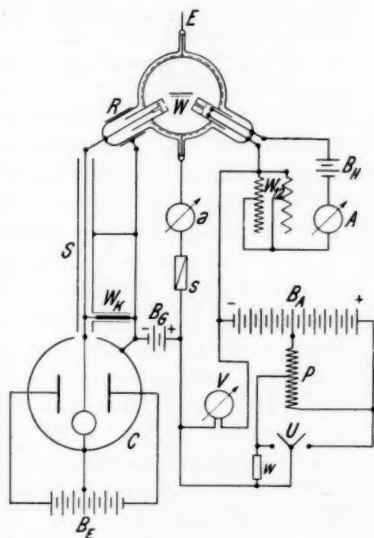
bracht ist. Der tote Gang des Getriebes wird durch eine nicht gezeichnete Federspirale aus Tombakblech bis auf $1/2$ Bogengrad beseitigt.

Der Vorteil dieser Drehröhre liegt darin, daß man alle beliebigen Winkel einstellen kann und die Möglichkeit hat, den Kristall auszuwechseln, ohne frisch justieren zu müssen. Sie ist mit einem Hochfrequenzsender ausheizbar und erfüllt die gestellten Vakuumforderungen in genügender Weise.

2. Die elektrische Einrichtung der Apparatur

Die elektrische und Meßanlage wurde nach dem Vorbild von A. Bühl und E. Rupp⁴⁾ verwendet. Die Fig. 4 gibt sie im Schema wieder. Eine Heizbatterie B_H von 4 Volt Akkumulatorenspannung lag mit zwei parallel geschalteten Schiebewiderständen W_{12} , einem Amperemeter A und dem Glühfaden G aus Wolframdraht im Heizkreis. Die erforderlichen Heizstromstärken betragen maximal 1 Amp. Der Spannungsabfall am Glühdraht mußte nicht berücksichtigt werden, da die Voltlage der Maxima im allgemeinen um ± 3 Volt streut und die enge Blende vergünstigend wirkt. Die Elektronen waren also für unsere Verhältnisse genügend monochromatisch.

Die Grundplatte und die mit ihr metallisch verbundenen Teile der Röhre, der Kristall, die Blenden, das Netz usw., kurz das „Gehäuse“, waren durch eine der Einschmelzungen E mit der



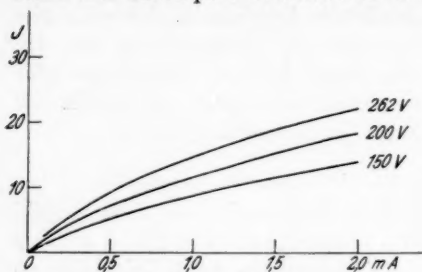
Schaltschema

Fig. 4

Die Grundplatte und die mit ihr metallisch verbundenen Teile der Röhre, der Kristall, die Blenden, das Netz usw., kurz das „Gehäuse“, waren durch eine der Einschmelzungen E mit der

4) A. Bühl u. E. Rupp, Ztschr. f. Phys. 67. S. 572. 1931.

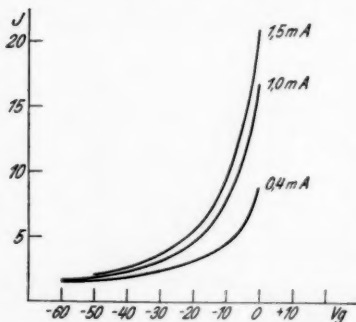
Erde verbunden. An dem Glühfaden lag die negative Seite der Beschleunigungsbatterie B_A , die aus Anodenbatterien bestand und deren positive Seite über einen hochohmigen Wider-



Abhängigkeit des reflektierten Elektronenstromes vom Emissionsstrom.
Aragonit, $\varphi = 60^\circ$. $V_g = 0$

Fig. 5

ermöglichte es, eine konstante Ausgangsspannung an den Glühdraht zu legen, die rasch mit der Meßspannung vertauscht werden konnte.⁵⁾ Diese Vorrichtung diente dazu, vor jeder Messung



Abhängigkeit des reflektierten Elektronenstromes vom Gegenfeld.
Aragonit, $\varphi = 60^\circ$. 262 Volt

Fig. 6

den Kristall mit ein und derselben Ausgangsspannung gleich vorzubehandeln. Die benutzten Meßspannungen lagen zwischen 25 und 300 Volt. Die Emission des Glühfadens konnte mittels der Widerstände W_{12} konstant gehalten und mit dem Milliampereometer kontrolliert werden. Sie wurde zwischen 0,1 und 3 mA variiert.

Ein Umschalter U ermöglichte es, eine konstante Ausgangsspannung an den Glühdraht zu legen, die rasch mit der Meßspannung vertauscht werden konnte.⁵⁾ Diese Vorrichtung diente dazu, vor jeder Messung den Kristall mit ein und derselben Ausgangsspannung gleich vorzubehandeln. Die benutzten Meßspannungen lagen zwischen 25 und 300 Volt. Die Emission des Glühfadens konnte mittels der Widerstände W_{12} konstant gehalten und mit dem Milliampereometer kontrolliert werden. Sie wurde zwischen 0,1 und 3 mA variiert.

Die reflektierten Elektronen, die durch die Auffänger gelangen, wurden in einer elektrostatisch gutgeschützten

5) W. Boas u. E. Rupp, *Ann. d. Phys.* [5] 7. S. 983. 1930.

Leitung S von etwa 45 cm Länge einem Edelmannfeinfaden-elektrometer C zugeführt und durch den hochohmigen elektrostatisch geschützten Widerstand W_K zum Elektrometergehäuse abgeleitet. Die Schneidenspannung des Elektrometers betrug ± 100 Volt aus den Anodenbatterien B_E . Zur Verhinderung von störenden Kriechströmen war um das Ansatzrohr des Kolbens, das die Auffängerdurchführung trug, eine Stanniolmanschette R gelegt, die mit dem Elektrometergehäuse leitend verbunden wurde. Die Schutzrohre der Elektrometerzuleitung und des Ableitungswiderstandes waren ebenfalls mit dem Elektrometergehäuse verbunden. Das Elektrometergehäuse und die angeschlossenen Teile konnten mittels der Anodenbatterie B_G gegenüber Erde auf ein negatives Potential gebracht werden. Dieses wurde zwischen 0 und -40 Volt variiert und hatte den Zweck, den Auffänger mit einem negativen Gegenfeld zu versehen, um die Elektronen mit großen Geschwindigkeitsverlusten nicht zur Messung kommen zu lassen. Mit dieser Einrichtung konnte man ferner durch Anlegen hoher negativer Gegenfelder die Anwesenheit von Ionen und damit auch das Vakuum prüfen. Die Elektrometerempfindlichkeit lag bei 30—50 Skalenteilen pro Volt. Der Ableitwiderstand hatte eine Größenordnung von 10^8 Ohm. Die Ströme werden daraus zu größenordnungsmäßig 10^{-10} Amp. geschätzt.

Für die Größe der auf den Kristall auftreffenden und vom Kristall reflektierten Elektronenströme fehlen Anhaltspunkte, Sie sind jedoch mit dem Emissionsstrom ungefähr proportional, wie die Fig. 5 zeigt, auch wenn wie dort Sekundärelektronen mitgemessen werden. Fast alle Elektronen erleiden Geschwindigkeitsverluste. Das zeigt die Fig. 6, die in drei Kurven für verschiedene Emissionsstromstärken die reflektierte Elektronenmenge als Funktion des Gegenfeldes angibt.

III. Die Messungen

1. Allgemeiner Teil

a) Justierung der Kristalle

Bevor auf die Messung des näheren eingegangen wird, müssen der Justierung einige Worte gewidmet werden. Der Kristall wurde auf seinem Halter mit Kupferlaschen sicher befestigt und der Halter konnte mit der Grundplatte fest ver-

schraubt werden. Bei den Drehröhren wurde der Kristallhalter auf den oben beschriebenen Rahmen aufgesetzt und dort mit Federn festgehalten. In das Blendenrohr wurde an Stelle des Glühdrahtes eine kleine Glühbirne eingeführt. Der durch die Blende ausgeblendete Lichtstrahl zeichnete sich auf dem Kristall gut ab und mußte bei Drehung des Kristalls nach beiden Seiten gleich aufspalten. Dann stand die Kristallfläche in der Drehachse. Der von der Kristallfläche reflektierte Lichtstrahl war auf der Blende des Auffängers zu sehen. Er wurde genau auf die Blendenöffnung verlegt und diese Lage mußte für alle Winkel bei der Drehröhre und für einen speziellen Winkel bei der festen Röhre erhalten bleiben. Die Justierungen, die vor dem Einschmelzen in den Kolben vorgenommen wurden, waren reproduzierbar, wenn man die Blendenrohre aus ihren Fassungen nahm und wieder einsetzte und wenn man den Kristall auf dem Halter auswechselte. Die Größe des Winkels war bei den festen Röhren durch die Bohrungen in der Grundplatte gegeben, die zur Verschraubung der Blendenrohrfassungen mit der Grundplatte dienten. Die Bohrungen wurden mit der Kreisteilscheibe der Drehbank angezeichnet und waren auf $\pm \frac{1}{2}^\circ$ genau. Bei den Drehröhren wurde eine auf der Drehbank in Grade geteilte Kreisteilung mitjustiert und an der Grundplatte verschraubt.

b) Zur Technik der Messungen

Jede neue Röhre wurde zunächst kräftig mit der leuchtenden Flamme eines großen Handgebläses ausgeheizt. Unter den Ausfriertaschen wurde ständig flüssige Luft gehalten. Die Messung erfolgte nach längerem Pumpen und nach Einbrennen des Glühdrahtes auf konstante Emission. Die Beschleunigungsspannung wurde sukzessive geändert in Stufen von 5 und 2 Volt zwischen 300 und 25 Volt und aufgeschrieben. Dann wurde die konstante Ausgangsspannung von 300 Volt kurz mit dem Umschalter *U* angelegt, um den Kristall gleich vorzubehandeln, daraufhin wieder mit der jeweiligen Meßspannung durch den Umschalter *U* vertauscht und ein zugehöriger Elektrometerausschlag beobachtet und notiert. Die Einstellung des Elektrometers erfolgte ziemlich momentan. Die zeitliche Konstanz der Reflexionsströme (Elektrometerausschläge) einer zu-

gehörigen Meßspannung wurde vor jeder Meßreihe geprüft und stets hinreichend gut gefunden.

c) *Änderungen der Versuchsbedingungen*

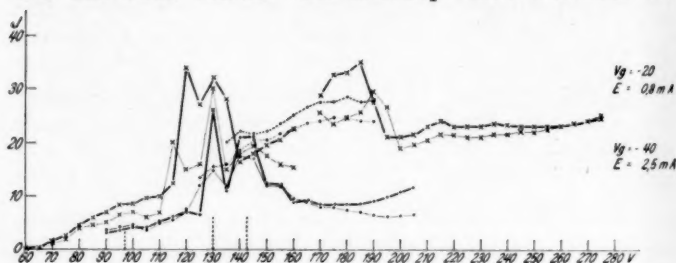
Variiert wurden die Elektrometerempfindlichkeit, die Emission, das Gegenfeld, die Winkel (bei den Drehröhren von 10° zu 10° zwischen den Glanzwinkeln $\varphi = 60^\circ$ und $\varphi = 20^\circ$), die Kristalle und die Kristallflächen. Ferner wurden die Röhren und die Kristalle teils zusammen, teils einzeln mit Beschießung von 15–20 kV-Elektronen und ebenso mit einem Hochfrequenz-Glühsender ausgeheizt. Durch diese beiden Mittel konnten die Kristalle auch erwärmt werden, sowie durch verschieden starkes Glühen des Wolframbandes *S*, das gleichzeitig die Möglichkeit gab, die Kristalle mit Licht verschiedener Wellenlängenintensität zu bestrahlen. Mit dem Ausheizen und dem Erwärmen der Kristalle mußte man vorsichtig sein, da der Aragonit bei 400°C in die Calcitform übergeht und zerspringt. Die erreichten Temperaturen werden in der Größe von $300\text{--}350^\circ\text{C}$ geschätzt.

d) *Die allgemeinen Ergebnisse*

Die Meßreihen für einen bestimmten Winkel und eine bestimmte Fläche zeigen bei diskreten Voltwerten Maxima, größere Elektronenströme als bei anderen Voltwerten. Für Calcit und Aragonit sind diese Erhebungen der Maxima über das Kontinuum ganz verschieden groß, ihre Intensität wechselt unverfolgbar für die einzelnen Meßreihen. Ebenso ist das Vorhandensein und die Voltlage der Maxima Schwankungen unterworfen. Aus diesem Grund ist es wenig vorteilhaft, für Calcit und Aragonit, so wie es bisher häufig für andere Materialien mit Erfolg geschah, die Elektrometerausschläge als Funktion der Voltgeschwindigkeit in Kurven aufzutragen und die Maxima aus den Kurven abzulesen. Eine solche Schar von Meßkurven würde ein Bild wie Fig. 7 ergeben, aus dem nur mit sehr kleiner Sicherheit die Maxima zu entnehmen wären. Ebenso ist eine Mittelung der Meßreihen untereinander unanwendbar.

Das Auswertungsverfahren, das daher angewendet wurde, ist einer statistischen Methode sehr ähnlich. Alle vorkommenden Maxima werden in den Meßreihen vermerkt. Es fällt auf, daß bei bestimmten Voltlagen die Maxima mit großer Häufigkeit, aber

keineswegs stets auftreten und an anderen Voltlagen mit geringerer Häufigkeit. Diese Häufigkeit des Auftretens der Maxima für eine bestimmte Voltgeschwindigkeit der Elektronen wurde systematisch untersucht. Aus 13 Kristallflächen bzw. Kristallflächenstellen und im ganzen 27 Winkeln kamen wir zu dem Ergebnis, daß es für die Auswertung der Meßreihen erlaubt ist, alle Maxima, die mit einer Häufigkeit von über 65 Proz. auftreten, als reelle Maxima zu bezeichnen. Sie lassen sich auch alle den vorliegenden Gittern zuordnen. Alle Maxima, die unter 65 Proz. Häufigkeit auftreten, nennen wir „falsche“ Maxima. Sie lassen sich dem Gitter schlecht oder überhaupt nicht zuordnen. Es



Elektronenreflexion an Aragonit (010)
 $\varphi = 30^\circ$ zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit

Fig. 7

ist also notwendig, sehr viele Meßreihen auszuführen, um die reellen Maxima mit genügender Schärfe zu erfassen. Die Zahl der Meßreihen war für eine bestimmte Fläche und einen bestimmten Winkel mindestens 20. Zur Sicherung der Ergebnisse wurden an verschiedenen Winkeln und Flächen mehrfach über 100 Meßreihen vorgenommen. Es tritt nämlich häufig der Fall ein, daß „falsche“ Maxima oft 5 Meßreihen hintereinander auftreten und reelle oft 5 Meßreihen hintereinander fehlen. Diese Tatsache ist nicht weiter verwunderlich, wenn man in Erwägung zieht, daß auf dem Kristall angelagerte Gasmolekeln die Elektronenbeugung weitgehend beeinflussen und das Vakuum trotz größter technischer Mittel noch genügend Molekeln enthält.⁶⁾ Daß diese

6) P. Davisson u. L. Germer, *Proc. nat. Acad. sci. U. S. A.* 14. S. 317. 1928; E. Rupp u. E. Schmid, *Naturwiss.* 18. S. 459. 1930; E. Rupp, *Ann. d. Phys.* [5] 5. S. 453. 1930.

Anschauung richtig ist, zeigen die Versuche; es treten nämlich sofort sehr viel häufiger „falsche“ Maxima auf und reelle fehlen, sobald das Vakuum durch zu seltenes Ausheizen oder bei neuen, noch nicht ganz entgasten Röhren etwas schlechter ist. Die Voltlagen der Maxima streuen gegenüber den Mittelwerten bis zu einem maximalen Fehler von ± 7 Volt, im allgemeinen um ± 3 Volt.

2. Spezieller Teil

a) Zuordnung der Maxima

Ist die Voltlage der Maxima aus den Meßreihen gefunden, so ergibt sich die Zuordnung der Interferenzen zu dem Kristallgitter und den entsprechenden Ordnungszahlen nach einem Rechenverfahren, das gleichzeitig die Ermittlung des inneren Potentials zuläßt und von M. v. Laue und Rupp⁷⁾ angegeben wurde. Die zugrundeliegende Gleichung lautet, wenn der Glanzwinkel φ eingeführt wird:

$$E_0 = \frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2 - V \sin^2 \varphi.$$

Die Errechnung des inneren Potentials E_0 geschieht derart, daß zunächst der erste Ausdruck des Aggregates $\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$ sukzessive für alle Ordnungszahlen n und einen entsprechenden Netzebenenabstand d des Gitters ausgerechnet wird. Dann bildet man aus den Messungen für alle Voltlagen der Maxima V und für die Winkel φ den zweiten Ausdruck $V \sin^2 \varphi$. Um das Gitterpotential E_0 zu erhalten, wird durch Kombination der beiden Ausdrücke die Differenz unter den Gesichtspunkten gesucht, daß 1. alle Maxima sich möglichst zuordnen lassen und 2. sich ein konstanter Wert für E_0 mit möglichst kleinen Fehlern ergibt.

b) Die speziellen Ergebnisse

Die speziellen Ergebnisse der Untersuchungen an Calcit und Aragonit seien im folgenden dargestellt.

Alle Maxima, die mit einer Häufigkeit von über 65 Proz. auftreten, sind reelle und lassen sich (nach III 1 d) den

7) M. v. Laue u. E. Rupp, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 1097. 1930; E. Rupp, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 497. 1929.

Kristallgittern zuordnen. Diese Maxima sind in den Grenzen von schlechtestens 65 Proz. ihres Auftretens reproduzierbar. Halbzahlige Ordnungen treten dabei mit derselben Häufigkeit auf wie die ganzzahligen, was aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist. Eine zeitliche Abhängigkeit des Auftretens der Maxima wird nicht gefunden. Verschiedene Kristallstellen und verschiedene Glanzwinkel bevorzugen verschiedene Maxima. Daher kommt es, daß sich die Maxima bei den Drehröhren nicht sukzessive mit der Variation des Glanzwinkels verfolgen lassen. Ein einer bestimmten Ordnung n entsprechendes Maximum kann bei Änderung des Winkels ausfallen, um bei einer nochmals geänderten Winkelstellung wieder aufzutreten. Ebenso verhält es sich mit verschiedenen Stellen einer Kristallfläche, verschiedenen gleichwertigen Flächen desselben Kristalls und gleichwertigen Flächen verschiedener Kristalle gleicher Art. Für Calcit wurden zwei verschiedene Kristalle verwendet und ebenso für Aragonit. Die Calcite stammten aus Island, die Aragonite aus Kosel und Bilin. Bei den Aragoniten wurde die (010)-Fläche je zweimal, die (110)-Fläche je einmal untersucht. Eine Abhängigkeit der Voltlage der Maxima von der Ausheizung konnte nicht beobachtet werden. Dies ist für die Spaltfläche des Calcit (Glanzwinkel $\varphi = 15^\circ$) in folgender Tab. 1 dargestellt und aus den weiteren Tabellen 3, 5 und 7 ersichtlich. Weder bei Erwärmen der Kristalle durch Hochfrequenz oder durch Beschießen mit 15 kV-Elektronen, noch bei Erwärmen und Bestrahlung durch das geglühte Wolframband verschieben sich die Maxima für Calcit und auch für Aragonit innerhalb der Fehlergrenzen und der Versuchsbedingungen. Das einzige, was dabei beobachtet wird, ist, daß kurz nach Erwärmen des Kristalls die Reflexionsströme (Elektrometerströme) kleiner sind als sonst, um bei abgekühltem oder bei beschossenem Kristall größer als gewöhnlich zu werden. Diese Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Temperatur und von der Beschießung ist aber durchaus verständlich.

Aus der Tab. 1 ist noch eine Merkwürdigkeit zu entnehmen, die nach forciertem Ausheizen noch zweimal auftrat (Tabellen 3 und 5). Das Beugungsmaximum mit der Voltlage 131 und 135 Volt läßt sich dem Calcitgitter nicht zuordnen. Wir

Tabelle 1

Zur Veranschaulichung der von Erwärmung und Ausheizung unabhängigen Voltlage der Maxima. Calcit, Spaltfläche

φ°	Voltlage der Maxima				
15	—	—	180 sch ± 2		Gegenfeld 20 Volt
	—	167 st ± 2	185 m ± 2	213 m ± 2	Gegenfeld 0 Volt
	131 m $\pm 2^*)$	165 st ± 5	185 m ± 5	213 m ± 2	u. v. bestrahlt u. erwärmt bis etwa 300° C
	135 m $\pm 2^*)$	165 st ± 5	184 m ± 5	215 m ± 2	mit 15 kV-Elektronen ausgeheizt und beschossen

haben versucht, es dem CaO-Gitter zuzuordnen (Tab. 9a). Es wäre ja an sich möglich, daß bei höheren Temperaturen aus dem Calcitgitter Kohlensäure abdampft und ein kristallischer Niederschlag von CaO auf dem Kristall zurückbleibt, der nur einige Netzebenenschichten dick zu sein braucht. Der Dampfdruck von CaCO_3 wird bei 500° C mit 0,1 mm angegeben. Doch möchten wir diese Zuordnung mit allem Vorbehalt mitteilen.

Tabelle 9a

Maxima, die vielleicht CaO zugehören, aus Tab. 1, 3 u. 5
CaO. $d = 2,40 \text{ \AA}$

φ	15°	15°	30°
V	135	131	170,5
n	1		2,5
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d}\right)^2$	6,5		40,7
$V \sin^2 \varphi$	9,0	8,7	42,5
E_0	-2,5	-2,2	-1,8

Mittel für CaO: $E_0 = -2,2 \pm 0,4 \text{ Volt}$

c) Die zahlenmäßige Darstellung der speziellen Ergebnisse

Die speziellen Ergebnisse sind im folgenden in Tabellenform (Tabellen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) so angegeben, daß sie die numerischen Einzelheiten erkennen lassen. Während die Tabellen der Ziffer jeweils die Voltlage der gemessenen Maxima angeben, bringen die Tabellen mit dem Index a die zur Ausrechnung des inneren Potentials E_0 erforderlichen Rechengrößen. Aus ihnen ist die Zuordnung der Maxima zu ersehen.

8) Vgl. Tab. 9a.

Die Werte für die Netzebenenabstände d sind aus den Strukturberichten entnommen. φ^0 bedeutet immer den Glanzwinkel in Grad.

Die Bezeichnungen in den Tabellen 1, 2 und 3 bedeuten: st = stark, m = mittel, schw = schwach und sollen eine ungefähre Intensitätsangabe für die Maxima sein. Der Zusatz ± 2 z. B. gibt den maximalen Fehler der Voltlage des Maximums in Volt an. Dies ist nur für Calcit durchgeführt.

Tabelle 2
Frischgespaltener Calcit aus Island; Spaltfläche,
 $d = 3,02 \text{ \AA E}$, Drehröhre

φ^0	Voltlage der Maxima							
60	28 m ± 2	53 st ± 2	105 m ± 2	130 st ± 2				
50	34 m ± 2	52,5 st ± 2	110 st ± 5	135 st ± 4				
40	35 st ± 2	57 st ± 5	117 m ± 3	153 st ± 7	187 schw ± 3			
30	35 m ± 2	60 schw ± 2	120 schw ± 5	232 m ± 5				

Tabelle 2a
Auswertung der Maxima aus Tab. 2

Intensität und Lage	m ± 2	st ± 2	schw ± 2	m ± 2	m ± 2	st ± 5	st ± 2	schw ± 5
φ	30°	40°	30°	60°	50°	40°	50°	30°
V	35	35	60	28	34	57	52,5	120
n	0	1			1,5		2	
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	0	4,12			9,19		16,5	
$V \sin^2 \varphi$	8,8	14,5	15	21	19,9	23,6	30,8	30
E_0	-8,8	-10,4	-10,9	-11,7	-10,7	-14,3	-14,3	-13,5

Intensität und Lage	st ± 2	m ± 3	st ± 5	st ± 7	m ± 5	m ± 2	st ± 4	schw ± 3	st ± 2
φ	60°	40°	50°	40°	30°	60°	50°	40°	60°
V	53	117	110	153	232	105	135	187	130
n	2,5	3		3,5			4		4,5
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	25,7	37,0		50,4			65,9		83,5
$V \sin^2 \varphi$	39,7	48,4	64,5	63,3	58,0	78,8	79,2	77,3	97,4
E_0	-14,0	-11,4	-14,1	-12,9	-7,6	-12,9	-13,3	-11,4	-13,9

Mittel: $E_0 = -12,1 \pm 3 \text{ Volt}$

Tabelle 3

Calcit aus Island; Spaltfläche, $d = 3,02 \text{ \AA}$, Röhre mit festem Winkel

φ^0	Voltlage der Maxima								
60	55 schw ± 2	150 st ± 5	175 schw ± 2	212 schw ± 2	{ ausgeheizt, mit 15 kV- Elektronen beschossen				
60	37 m ± 2	152 m ± 7	182 schw ± 2	215 schw ± 2					
30	70 schw ± 2	84 st ± 2	117 schw ± 2	210 st ± 5					
15	167 st ± 2	185 m ± 2	213 m ± 2	{ ausgeheizt, mit 15 kV- Elektronen beschossen					
15	135 m $\pm 2^9)$	165 st ± 5	184 m ± 5						215 m ± 5

Tabelle 3a

Auswertung der Maxima aus Tab. 3

Intensität und Lage	st ± 2	st ± 5	m ± 2	m ± 5	schw ± 5	st ± 2	schw ± 2
φ	15°	15°	15°	15°	30°	30°	30°
V	167	165	185	184	213	215	70
n	0		0,5		1		84
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	0		1,02		4,12		9,25
$V \sin^2 \varphi$	11,2	11,1	12,4	12,3	14,3	14,4	17,6
E_0	-11,2	-11,1	-11,4	-11,3	-10,2	-10,3	-13,5

Intensität und Lage	m ± 5	schw ± 2	st ± 5	st ± 5	m ± 7	schw ± 2	schw ± 2	schw ± 2	schw ± 2
φ	60°	60°	30°	60°	60°	60°	60°	60°	60°
V	37	55	210	150	152	175	182	121	215
n	2	2,5	3	5		5,5		6	
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	16,5	25,7	37,0	102,9		124,2		148	
$V \sin^2 \varphi$	27,8	41,2	52,5	112,5	114	131,3	136,5	159	161
E_0	-11,3	-15,5	-15,5	-9,6	-12,1	-7,1	-12,3	-11	-13

Mittel: $E_0 = -11,7 \pm 3 \text{ Volt}$.

Gesamtmittel für Calcit: $E_0 = -11,9 \pm 3 \text{ Volt}$ aus Tab. 2a und 3a.

9) Vgl. Tab. 9a. S. 199.

Tabelle 4

Aragonit aus Bilin; Fläche (010), $d = 3,97 \text{ \AA E}$, Drehröhre

φ°	Voltlage der Maxima					
60	40	50	75	108	125	
50	40	51	110	134	193	222
40	40	62	104	125	142	158
30	34	69	108	135	152	197

Tabelle 4a

Auswertung der Maxima aus Tab. 4

φ	30°	40°	30°	50°	40°	60°	50°	30°	30°
V	34	40	69	40	62	40	51	108	135
n	1	2			2,5		3		
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	2,38	9,25		14,9			21,5		
$V \sin^2 \varphi$	8,5	16,5	17,2	23,4	25,5	30	29,3	27	33,8
E_0	-6,1	-7	-7,7	-8,5	-10,6	-8,5	-7,8	-6,5	-12,3

φ	60°	40°	30°	40°	30°	60°	50°	40°	40°
V	50	104	152	125	197	75	110	142	158
n		3,5		4			4,5		5
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$		29,2		38,2			48,3		59,6
$V \sin^2 \varphi$	37,5	43	38	51,5	49,3	56,3	64,5	58,5	65
E_0	-8,3	-13,8	-8,8	-13,3	-11,1	-8,0	-16,2	-10,2	-5,4

φ	50°	60°	60	50	50	Mittel: $E_{01} = -7,5 \pm 2 \text{ Volt};$ $E_{02} = -12,5 \pm 2 \text{ Volt}$
V	134	108	125	193	222	
n	5,5		6	6,5	7	
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	72,2		86	101	117	
$V \sin^2 \varphi$	78,5	81	94	113	130	
E_0	-6,3	-8,8	-8,0	-12	-13	

Tabelle 5

Aragonit aus Kosel und Bilin; Fläche (010), $d = 3,07 \text{ \AA E}$,
Röhre mit festem Winkel

	φ°	Voltlage der Maxima						
Kosel	30	98	132	143	160		187	
Kosel	30		133	146	158	170,5 ¹⁰⁾	186	{ ausgeheizt, mit 15 kV beschossen
Bilin	30	70	96	117	136	155		
Kosel	15		140	184	214	239		{ ausgeheizt, mit 15 kV beschossen
Kosel	15		144	182	215			

10) Vgl. Tab. 9a. S. 199.

Tabelle 5a
Auswertung der Maxima aus Tab. 5

φ	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°	30°	30°	30°
V	144	140	214	215	184	182	239	70	96	98
n			1			1,5		2		2,5
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$			2,4			5,4		9,5		14,9
$V \sin^2 \varphi$		9,6	9,4	14,3	14,4	12,3	12,2	16	17,5	24
E_0		-7,2	-7,0	-11,9	-12,0	-6,9	-6,8	-6,5	-8,0	-9,1
		*	*	*	*					-7,8

φ	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°
V	136	132	133	143	146	160	158	155	187	186
n		3					3,5		4	
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$		21,5					29,2		38,2	
$V \sin^2 \varphi$	34	33	33,2	35,8	36,5	40	39,5	28,8	46,8	46,5
E_0	-12,5	-11,5	-11,7	-6,6	-7,3	-10,8	-10,3	-9,6	-8,6	-8,3
	*			*	*	*	*			

Mittel: $E_{01} = -7,5 \pm 2$ Volt, $E_{03} = -11,1 \pm 2$ Volt,

Gesamtmittel für (010)-Fläche Aragonit:

$E_{01} = -7,5 \pm 2$ Volt; $E_{02} = -11,8 \pm 2$ Volt aus Tab. 4a und 5a.

Tabelle 6

Aragonit aus Bilin; Fläche (110), $d = 4,195 \text{ \AA}$, Drehröhre

φ°	Voltlage der Maxima				
60		153	179		
50	45	135	226		
40	35	95	135	196	255
30	55	122	149	182	253
20		112	140		228

Tabelle 6a

Auswertung der Maxima aus Tab. 6

[illegible]

Tabelle 6a (Fortsetzung)

φ	40°	30°	40°	50°	40°	60°	50°	60°
V	135	253	196	135	255	153	226	179
n	4,5	5		5,5		6,5	7	7,5
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	43,2	53,3		64,5		90	104	120
$V \sin^2 \varphi$	55,5	63,2	80,6	79,3	105	115	132	134
E_0	-12,3	-9,9	-16,1	-14,8	-15	-11	-12	-14

Mittel: $E_{01} = -7,9 \pm 2$ Volt; $E_{02} = -12,9 \pm 2$ Volt

Tabelle 7

Aragonit aus Bilin; Fläche (110), $d = 4,195$ ÅE, Drehröhre

φ°	Vollage der Maxima (ausgeheizt mit Hochfrequenzsender 3 mal 15 Min. bei 2 kVA)							
60	38	75	127	160				
50	31	50	130	179				
40	31	108						
30	38	65	115	153	205			
25	38	61	82	128	148	182		

Tabelle 7a

Auswertung der Maxima aus Tab. 7

φ	25°	25°	30°	40°	25°	30°	50°	25°	30°	50°	25°	60°
V	38	61	38	31	82	65	31	128	115	50	148	38
n	0	1		1,5	2		2,5			3		
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	0	2,1		4,8	8,5		13,3			19,2		
$V \sin^2 \varphi$	6,8	10,9	9,5	12,9	14,7	16,3	18,2	22,9	28,8	29,2	26,5	28,5
E_0	-6,8	-8,8	-7,4	-8,1	-6,2	-7,8	-4,9	-9,6	-9,5	-10,0	-7,3	-9,3

φ	25°	30°	40°	30°	60°	50°	50°	60°	60°
V	182	153	108	205	75	130	179	127	160
n	3,5		4	4,5		5,5	6,5		7
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	26,2		34,2	43,2		64,5	90,2		104
$V \sin^2 \varphi$	32,6	38,2	44,5	51,3	56,2	76	105	95,2	120
E_0	-6,4	-12,0	-10,3	-8,1	-13,0	-11,5	-14,8	-5,0	-16

Mittel: $E_{01} = -7,8 \pm 2$ Volt; $E_{02} = -13,5 \pm 2$ Volt

Tabelle 8
Aragonit aus Kosel und Bilin; Fläche (110), $d = 4,195 \text{ \AA}$
Röhre mit festem Winkel

	φ°	Voltlage der Maxima				
Bilin	60	47	84	130	147	166
Bilin	30	144	156	167	181	196
Kosel	15	157	185	217		

Tabelle 8a
Auswertung der Maxima aus Tab. 8

φ	15°	15°	15°	30°	30°	60°	30°	30°
V	157	185	217	144	156	47	167	181
n	1	1,5	2		3,5		4	
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	2,1	4,8	8,5		26,2		34,2	
$V \sin^2 \varphi$	10,5	12,3	14,4	36	39	35,2	41,8	45,2
E_0	-8,4	-7,5	-5,9	-9,8	-12,8	-9,0	-7,6	-11,0

φ	30°	60°	60°	60°	60°	60°
V	196	84	121	130	147	166
n	4,5	5	6	6,5	7	7,5
$\frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2$	43,2	53,3	76,8	90,2	104	120
$V \sin^2 \varphi$	49	63	90,5	97,5	110	125
E_0	-5,8	-9,7	-13,7	-7,3	-6	-5

Mittel: $E_{01} = -7,5 \pm 2 \text{ Volt}$; $E_{02} = -12,5 \pm 2 \text{ Volt}$

Gesamtmittel für (110)-Fläche Aragonit:

$E_{01} = -7,7 \pm 2 \text{ Volt}$; $E_{02} = -13,0 \pm 2 \text{ Volt}$ aus Tab. 6a, 7a und 8a

IV. Diskussion

1. Über das innere Potential von Calcit¹¹⁾

Für Calcit sind die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen eindeutig. Dem Calcitgitter wird das innere Potential $E_0 = -11,9 \pm 3 \text{ Volt}$ zugeordnet, dessen Werte (Tabelle 2 und 3) in Figg. 8a und 9a zusammengestellt sind, welche das Streuen um den Mittelwert und die Geschwindigkeitsunabhängigkeit veranschaulichen.

Das einzige herausfallende Maximum¹²⁾ kann, wie Tab. 9a

11) Für die freundliche Überlassung der Calcite und Aragonite danken wir Hrn. Prof. Dr. Johnsen im Mineralogischen Institut der Universität Berlin bestens.

12) Vgl. Fußnote 9.

zeigt, dem CaO-Gitter mit dem inneren Potential $E_0 = -2,2$ Volt zugeordnet werden. Es trat nach starkem Ausheizen mit 15 kV-Elektronen auf und war dann stets mit der Häufigkeit eines reellen Maximums vorhanden. Ebenso wurde ein weiteres herausfallendes Maximum an der (010)-Fläche des Aragonit¹³⁾ dem Calcitgitter zugeordnet (Tab. 9a). Es trat ebenfalls nach starkem Ausheizen auf.

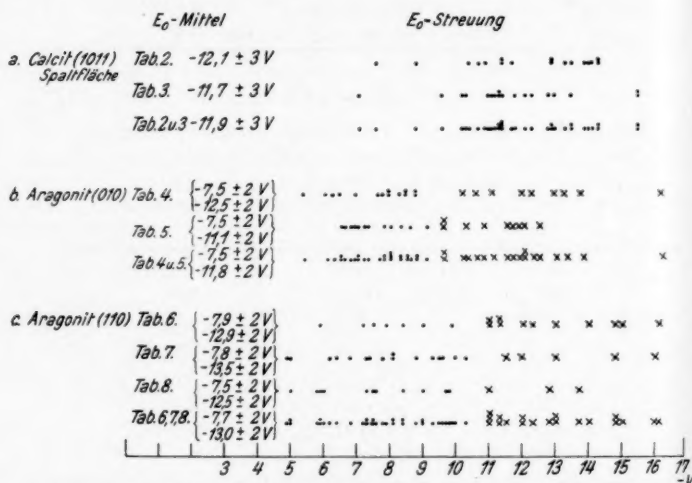
Streuungsverteilung der inneren Potentiale E_0 an Calcit und Aragonit

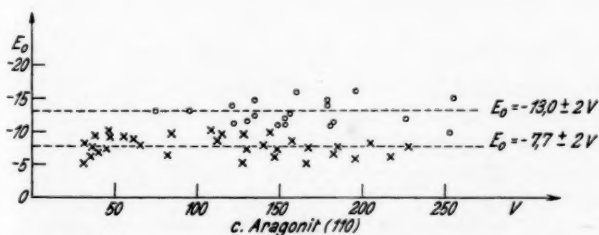
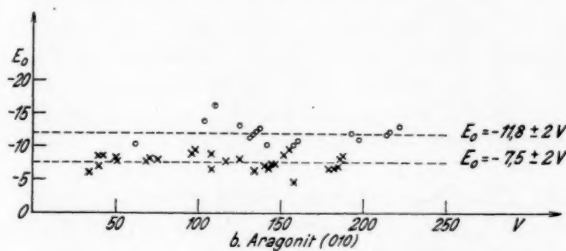
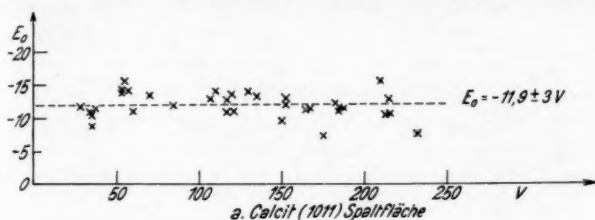
Fig. 8a-c

2. Über das innere Potential von Aragonit

Für den Aragonit vermögen wir folgenden Befund mitzuteilen. Es treten sowohl bei der (010)- wie bei der (110)-Fläche zwei innere Potentiale auf, die beide negative Werte haben. Dies ist aus den Tabellen 4—8, wie wir glauben, eindeutig zu ersehen. Jedenfalls sind für eine systematische Änderung der inneren Potentiale mit der Strahlgeschwindigkeit keinerlei Andeutungen vorhanden, wie, unabhängig von der gewählten Indizierung, aus der Unabhängigkeit von $V \sin^2 \varphi$

13) Vgl. Fußnote 10.

vom Einfallswinkel innerhalb der Fehler hervorgeht. Dieses veranschaulicht Fig. 9 b u. c, die das innere Potential als Funktion der Voltgeschwindigkeit darstellt. Ein und derselben Ordnungszahl müssen zwei innere Potentiale zugeordnet werden,



Abhängigkeit der inneren Potentiale E_0 von der Spannung V

Fig. 9 a—c

da die Maxima sehr viel dichter als bei Calcit liegen. Beide Potentiale treten ungefähr mit der gleichen Häufigkeit auf, keines ist merklich bevorzugt. Manchmal tritt für eine Ordnungszahl n nur das eine oder nur das andere innere Potential auf, manchmal beide gleichzeitig und zwar bei dem

gleichen Winkel, der gleichen Fläche und sogar (was man hier nicht verfolgen kann) in der gleichen Meßreihe. Das gleichzeitige Auftreten der beiden inneren Potentiale ist in den Tabellen mit * bezeichnet.

Man sieht diese Tatsache auch aus Fig. 8b u. c, wie aus Fig. 9b u. c. Dort ist das eine der beiden inneren Potentiale als Punkt, das andere als Kreuz angegeben. Die Punkte, die sich um eine Häufungsstelle verdichten, und die Kreuze, die sich ebenfalls um eine Häufungsstelle verdichten, lassen tatsächlich zwischen ihren beiden Häufungen eine lichtere Stelle erkennen. Die inneren Potentiale für die (010)-Fläche betragen im Mittel $E_{01} = -7,5 \pm 2$ Volt und $E_{02} = -11,8 \pm 2$ Volt. Die inneren Potentiale für die (110)-Fläche betragen im Mittel $E_{01} = -7,7 \pm 2$ Volt und $E_{02} = -13,0 \pm 2$ Volt.

Daß diese Potentiale an der (010)- und (110)-Fläche sich innerhalb der Fehlergrenze nicht voneinander unterscheiden, hängt wohl von dem Umstand ab, daß die Netzebenenabstände für die (010)-Fläche $d = 3,97$ Å und für die (110)-Fläche $d = 4,195$ Å nur wenig voneinander verschieden sind. Genauere Aussagen über die Verschiedenheit der inneren Potentiale der Flächen eines unsymmetrischen Kristalles können auf Grund dieser Tatsache nicht gemacht werden.

Würde man versuchen, alle inneren Potentiale in einem einzigen Mittelwert zusammenzufassen, so ergäbe sich ein sehr viel größerer Fehler gegenüber dem Mittel, nämlich $E_0 = -9,6$ bzw. $-9,3 \pm 4$ Volt für (110)- bzw. (010)-Fläche. Ferner müßte man von all den Maxima, die man in doppelter Weise einer Ordnungszahl n zuordnet, jeweils eines als nicht zum Gitter gehörig ansprechen. Diese lassen sich aber weder dem CaO-Gitter noch dem Calcitgitter in sinngemäßer Weise zuordnen und sind überdies nach den Messungen als reelle Maxima anzusprechen, da ihr Auftreten mit einer Häufigkeit von über 65 Proz. vorhanden ist.

3. Über die Fehler der Messungen

Eine Diskussion der Fehler erübrigt sich aus den genauen Angaben, die über die Apparatur und die erreichte Meßgenauigkeit gemacht wurden. Die inneren Potentiale sind mit einem maximalen Fehler von ± 3 Volt, die Voltlagen der Maxima

mit einem solchen bis zu ± 7 Volt behaftet. Der mittlere Fehler in der Voltlage der Maxima ist ± 3 Volt. Demgegenüber spielen weder die Winkelfehler von $\pm \frac{1}{2}$ Grad, noch der Spannungsabfall am Glühdraht, noch der Einfluß des erdmagnetischen Feldes auf die Krümmung des Elektronenstrahles eine Rolle.

V. Zusammenfassung

Es werden Beugungsversuche mit Elektronen von 20 bis 300 Volt an Calcit (10 $\bar{1}$ 1) und an Aragonit (010) und (110) mit der Methode des festen Winkels bei den verschiedensten Winkeln durchgeführt.

Eine Versuchsröhre mit drehbaren Teilen und auswechselbarem Präparat wird ausführlich beschrieben (II 1 b) (Figg. 2 und 3).

Durch eingehende Variation der Versuchsbedingungen wird die Reproduzierbarkeit der Maxima geprüft. Die Lage der Maxima wird nach einem statistischen Verfahren aus der Häufigkeit ihres Auftretens in mehrfach über 100 Meßreihen ermittelt (III 1 a).

Die Lage der Beugungsmaxima und somit die Größe des inneren Potentials wird unabhängig von der Zeit und der Vorbehandlung der Kristalle (Aufladung, Ausheizen, Erwärmen und Bestrahlung) innerhalb der Versuchsbedingungen und -Fehler gefunden (III 2 b) (Tab. 1).

Für die untersuchten Kristalle konnten die von M. v. Laue und E. Rupp¹⁴⁾ erhaltenen Ergebnisse in bezug auf das Auftreten halber Ordnungszahlen und eines innerhalb der Versuchsbedingungen und Fehler spannungsunabhängigen inneren Potentials bestätigt werden. Halbe Ordnungszahlen treten stets mit gleicher Häufigkeit wie ganze auf (III 2 b) (Tabellen 2—8) (Figg. 8 und 9).

Die 36 Maxima an Calcit lassen sich durch ein geschwindigkeitsunabhängiges inneres Potential von $E_0 = -11,9 \pm 3$ Volt darstellen (IV 1) (Figg. 8 a und 9 a).

Für Aragonit erweist sich die Einführung zweier innerer Potentiale als erforderlich, die für die (010)-Fläche $E_{01} = -7,5 \pm 2$ Volt und $E_{02} = -11,8 \pm 2$ Volt (45 Maxima) und für

14) Vgl. Fußnote 7.

die (110)-Fläche $E_{01} = -7,7 \pm 2$ Volt und $E_{02} = -13,0 \pm 2$ Volt (52 Maxima) betragen (IV 2) (Fig. 8b und c; Fig. 9b und c).

Diese Arbeit wurde in ihren Grundzügen angeregt von Hrn. Geheimrat Wilhelm Wien, dessen ich an dieser Stelle in Dankbarkeit gedenke. Ihre Fortführung und die Ergebnisse wurden nach dem Tode von Hrn. Geheimrat W. Wien unter Leitung von Hrn. Prof. Friedrich Harms ermöglicht und gewonnen, dem ich für sein großes Interesse und die stete Förderung meinen herzlichen Dank ausspreche. Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wurde in dem Forschungsinstitut der AEG zu Berlin-Reinickendorf ausgeführt, wofür ich Hrn. Prof. Ramsauer zu danken habe. Hrn. Dr. E. Rupp bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Überlassung des Arbeitsplatzes, viele fördernde Ratschläge und anregendes Interesse. Hrn. Dipl.-Ing. R. v. Meibom und Hrn. Laboranten Wenderoth bin ich für viele Hilfen dankbar.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität,
August 1931.

(Eingegangen 3. September 1931)

Zur Analyse der Bandenspektren der Lenardphosphore

Von Ferdinand Schmidt

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Einleitung

Die *Emissionsspektren* der Erdalkalisulfidphosphore setzen sich aus einer Anzahl breiter *Emissionsbereiche* zusammen, die bisher mit α , β , γ , δ , ν und ρ bezeichnet wurden, und deren Lagen im Spektrum seit der ersten Herstellung reiner Erdalkaliphosphore durch Lenard und Klatt im Jahre 1889 in mehreren eingehenden Untersuchungen¹⁾ ermittelt worden sind. Jeder der genannten Emissionsbereiche zerfällt, wie die Untersuchungen von Lenard und Klatt, Borissow und Steinbacher²⁾ gezeigt haben, in mehrere *Banden* verschiedener Intensität. Die Verteilung der Intensität innerhalb einer Bande weist in der Mitte des von ihr eingenommenen Wellenlängenbereiches ein Maximum auf; nach längeren und kürzeren Wellen fällt die Intensität nahezu symmetrisch ab.³⁾ Auf diese Stelle maximaler Intensität bezieht sich im folgenden die Wellenlängenangabe, welche den Ort der Bande im Spektrum charakterisieren soll. Bei Änderung der Temperatur ändert sich die Gesamtintensität einer Bande; gleichzeitig verschiebt sich die Bande im Spektrum derart²⁾, daß sie mit wachsender Temperatur zu längeren Wellen rückt.

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 225, 425 und 633. 1904; P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 641. 1910; W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 739 1911; K. Gerard, Diss. Heidelberg 1925; J. Schaper, Ann. d. Phys. 85. S. 913. 1928; O. Schellenberg, Ann. d. Phys. 87. S. 677. 1928.

2) P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O.; P. Borissow, Ann. d. Phys. 42. S. 1321. 1913; K. Steinbacher, Diss. Heidelberg 1927.

3) Über die Form der Banden vgl. P. Borissow, K. Steinbacher, a. a. O. und W. Ernst, Ann. d. Phys. 82. S. 1057. 1927.

Ebenso wie die Emissionsspektren der Phosphore bestehen auch die *Spektren erregender Absorption* (Erregungsverteilungen)¹⁾ aus mehreren Banden, die größtenteils im Ultraviolett gelegen sind und zu bestimmten Emissionsbanden im sichtbaren Gebiet gehören. Die Verteilung der erregenden Absorption²⁾ innerhalb einer Bande gleicht der Intensitätsverteilung innerhalb einer Emissionsbande. Eine kleine Asymmetrie, die beobachtet wurde³⁾ und die in einem matten schweifartigen Fortsatz nach den kürzeren Wellen bestand, kann durch Übereinanderlagerung zweier Banden erregender Absorption entstanden sein, wie aus Späterem ersichtlich wird. Auch die Stelle stärkster erregender Absorption in den Banden beziehen sich im folgenden die Wellenlängenangaben einer Dauererregungsverteilung.

Es war bisher gefunden worden, daß zu bestimmten Emissionsbanden verschiedener Phosphore dieselben Dauererregungsverteilungen gehören⁴⁾, und daß die Banden erregender Absorption innerhalb einer Verteilung serienmäßig angeordnet sind.⁵⁾ Die Schwingungszahlen der Schwerpunkte aufeinanderfolgender Banden einer Verteilung ließen sich darstellen durch die Formel:

$$\nu_n = \frac{K}{n^2 \sqrt{\epsilon}},$$

worin K eine für jede Serie charakteristische Konstante, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Phosphors bedeutet und n die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft.

Bisher sind sechs Serien von Banden erregender Absorption (Absorptionskantenserien) bei den Lenardphosphoren gefunden worden.⁶⁾ Die Zahlwerte der Konstanten der Serien seien hier nochmals angegeben:

$$K_I = 130 \cdot 10^{15}/\text{sec}; K_{II} = 248 \cdot 10^{15}/\text{sec}; K_{III} = 348 \cdot 10^{15}/\text{sec}; \\ K_{IV} = 318 \cdot 10^{15}/\text{sec}; K_V = 124 \cdot 10^{15}/\text{sec}; K_{VI} = 108 \cdot 10^{15}/\text{sec}.$$

1) Vgl. über diese zusammenfassend: Wien-Harms, Handb. d. Exp. Physik. XXIII. Kap. V.

2) P. Lenard, Lichtabsorption und Energieverhältnisse. Heidelberger Ak. d. Wiss. A 13. S. 12. 1914; E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 81. 1923.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 647. 1910.

4) P. Lenard, a. a. O. u. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921.

5) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 729. 1921.

6) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83. S. 239. 1927.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist es, aus dem vorhandenen reichhaltigen Beobachtungsmaterial über die Lage der Emissionsbanden der Erdalkalisulfidphosphore im Spektrum zu zeigen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Emissionsbanden zu denselben Serien gehören wie die Banden erregender Absorption, daß also das Emissionsbandenspektrum eines Phosphors die Fortsetzung des Bandenspektrums erregender Absorption ist.

Anordnung des Beobachtungsmaterials

Die Zusammenstellung aller bisher beobachteten Örter der Emissionsbanden im Spektrum geschieht im folgenden für jeden einzelnen Phosphor der besseren Übersicht halber in Tabellen und zwar zuerst für die CaS-Phosphore, dann für die SrS-Phosphore und zuletzt für die BaS-Phosphore. Die erste Vertikalreihe einer solchen Tabelle enthält die Benennung der Bande nach Lenard durch einen griechischen Buchstaben mit Index. Die zweite Vertikalreihe gibt den Ort des Schwerpunktes der Emissionsbande im Spektrum an. Er ist in den meisten Fällen ein mittlerer Wert aus einer größeren Anzahl voneinander etwas abweichender Messungen an verschiedenen Phosphoren derselben Art. Dabei ist aber zu beachten, daß der Mittelwert selbst wegen der Schwierigkeit okularer Beobachtung von Bandenörtern und der unvollkommenen Bandentrennung bei den Messungen nicht genau sein kann. Die dritte Vertikalreihe der Tabellen gibt an, bei welcher Temperatur die Messung des Bandenortes im Spektrum vorgenommen wurde. Die vierte Reihe enthält den Ort des Schwerpunktes der Bande im Spektrum bei 20° C. Wie schon in der Einleitung erwähnt, erleiden die Emissionsbanden bei Änderung der Temperatur des Phosphors regelmäßige Verschiebungen im Spektrum, die in gleicher Weise erfolgen, wie bei den Banden erregender Absorption. Für letztere ist durch eingehende Untersuchungen¹⁾ nachgewiesen, daß die Verschiebungen ihre Ursache in einer Änderung der Dielektrizitätskonstante des Phosphors mit der Temperatur haben derart, daß mit wachsender Temperatur die Dielektrizitätskonstante größer wird und dadurch die Bande nach längeren Wellen

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 44. S. 329 f. 1914.

rückt. Berechnet wird die Größe der Bandenverschiebung aus dem gemessenen Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante nach der Beziehung¹⁾:

$$\frac{1}{2} \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} \quad \varepsilon = \text{Dielektrizitätskonstante,} \\ \lambda = \text{Wellenlänge des Bandenschwerpunktes.}$$

Bei der Berechnung der Bandenörter in der vierten Reihe der Tabellen wurde angenommen, daß auch die Emissionsbanden diesem Verschiebungsgesetze folgen, was allerdings noch nicht durch besondere Beobachtungen²⁾ gestützt ist. Benutzt wurde zur Umrechnung für die CaS-Phosphore ein Temperaturkoeffizient ihrer Dielektrizitätskonstante von 0,0021³⁾ für 1° C und für die BaS-Phosphore ein solcher von 0,0034⁴⁾ für 1° C. Für die SrS-Phosphore ist der Temperaturkoeffizient ihrer Dielektrizitätskonstanten noch nicht gemessen. Er wurde daher aus den geradlinigen Verschiebungen ihrer Emissionsbandenörter im Spektrum mit der Temperatur nach Beobachtungen von Steinbacher⁵⁾ berechnet und im Mittel von der gleichen Größe wie bei den CaS-Phosphoren gefunden.

Die Tabellen enthalten weiter in ihrer sechsten Reihe die Beobachter der Banden, in der siebenten und achten Reihe die Bandenörter, die nach den in der Einleitung genannten Serienformeln berechnet wurden mit der Angabe der Nummern des Bandenspektrums und der Serienglieder. Als Dielektrizitätskonstanten wurden bei dieser Berechnung die von Winawer⁶⁾ gemessenen mittleren Werte benutzt, und zwar für CaS-Phosphore der Wert 8,08, für SrS-Phosphore der Wert 8,48 und für BaS-Phosphore der Wert 10,34. Auch hierbei ist wieder angenommen worden, daß die Örter der Emissionsbanden genau so wie diejenigen der Banden erregender Absorption sich bei Änderung der Dielektrizitätskonstante des Phosphors im Spektrum verschieben. Da die in den Tabellen angegebenen Bandenörter Mittelwerte aus Messungen an mehreren Phos-

1) F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **44**. S. 329 f. 1914.

2) Untersuchungen darüber sind bereits im Gange. Vgl. zu dieser Frage auch P. Borissow, *Ann. d. Phys.* **42**. S. 1350. 1913.

3) F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **44**. S. 336. 1914.

4) F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* [5] **4**. S. 1132. 1930.

5) K. Steinbacher, *Diss. Heidelberg* 1927.

6) B. Winawer, *Diss. Heidelberg* S. 37. 1909.

phoren sind, ist es berechtigt, in die Serienformeln auch den Mittelwert ihrer Dielektrizitätskonstanten einzusetzen. Beobachtungen von Bandenrörtern bei Phosphoren extrem großer oder kleiner Dielektrizitätskonstante¹⁾ sind bisher nicht ausgeführt worden. Die aus den Serienformeln berechneten Bandenrörter sind in den Tab. 1, 11 und 21 zusammengestellt.

Die Calciumsulfidphosphore
Tabelle 1

Bandenspektrum	Bandenrörter aus den Serienformeln berechnet in $\mu\mu$												
	$n =$												
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
I	236	321	420	531	656	795	—	—	—	—	—	—	—
II	—	—	219	278	344	415	494	580	673	773	—	—	—
III	—	—	—	200	244	295	352	415	480	551	628	710	—
IV	—	—	—	219	267	324	386	454	525	605	687	—	—
V	247	335	440	557	687	—	—	—	—	—	—	—	—
VI	284	386	503	642	790	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2
CaSMn

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei 20°C $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechnet $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
ϱ	600–760	+ 20	—	W. E. Pauli ²⁾	—	—
α { α_1	605	+ 20	605	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	605	IV ₁₅
α { α_2	590	+ 20	590		580	II ₁₉
β	530	— 180	542		551	III ₁₅
γ { γ_1	480	+ 20	480	W. E. Pauli ²⁾	480	III ₁₄
γ { γ_2	480	+ 20	480		415	II ₁₂ II ₁₁
γ { γ_3	415	+ 20	415		386	IV ₁₃
γ { γ_4	380	+ 20	380	"	352	III ₁₉
γ { γ_5	350	+ 20	350		—	—

1) Über die Herstellung solcher Phosphore vgl. F. Schmidt, Ann. d. Phys. **83**. S. 228 f. 1927.

2) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**. S. 739. 1911. Tafel VI.

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**. S. 259. 1900. Tafel III.

Bei dem gelben α -Bandenkomplex von CaSmn fanden Lenard und Klatt ¹⁾ Labilität der Emissionsfarbe zwischen zwei Farbtönen, rotgelb und gelb. Die gemessenen Lagen der Intensitätsmaxima schwankten äußerstenfalls zwischen $605 \mu\mu$ und $590 \mu\mu$. Aus der Tab. 2 erkennt man, daß der α -Komplex sich aus zwei Banden zusammensetzt; α_1 gehört zur vierten, α_2 zur zweiten Bandenserie. In der Regel ist nach den Versuchen von Hirsch ²⁾ nur die α_2 -Bande im Phosphor ausgebildet, erst bei sehr großen Manganmengen tritt die rotgelbe α_1 -Bande noch hinzu. Die Dauererregungsverteilung ist nur für die α_2 -Bande gemessen ³⁾; die Lage der Banden erregender Absorption stimmt mit der Einordnung dieser Banden in die zweite Bandenserie ⁴⁾ überein.

Für den γ -Komplex beobachteten Lenard und Klatt Banden der erregenden Absorption bei $380 \mu\mu$ und $240 \mu\mu$. Die erste gehört zur vierten Serie (vgl. Tab. 1), die zweite zur

Tabelle 3

CaSFe

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei 20°C $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
$\alpha \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{array} \right.$	480 454 415	+ 20 + 20 + 20	480 454 415	O. Schellenberg ⁵⁾	480 454 415	III ₁₄ IV ₁₅ II ₁₁ , III ₁₃
γ_1	386	+ 20	386	"	386	IV ₁₂ , VI ₇
γ_2	368	+ 20	368	"	?	?
γ_3	352	+ 20	352	"	352	III ₁₂
γ_4	335	+ 20	335	"	335	V ₇
γ_5	322	+ 20	322	"	321	I ₇
γ_6	278	+ 20	278	"	278	II ₉

1) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* **15**. S. 259. 1900. Tafel III.2) J. Hirsch, *Diss. Heidelberg* S. 14. 1912.3) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **31**. S. 660. 1910.4) F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **83**. S. 237. 1927.

5) Aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung.

dritten Serie. Das Auftreten der Bande bei $380\ \mu\mu$ in Absorption zeigt, daß in dem γ -Komplex in manchen Fällen auch die Emissionsbande $454\ \mu\mu$ der vierten Serie vorhanden ist.

Banden erregender Absorption sind für den α -Komplex von CaSFe (Tab. 3) bei $396\ \mu\mu$, $354\ \mu\mu$, $310\ \mu\mu$ und $264\ \mu\mu$ gefunden worden.¹⁾ Ihre spektralen Lagen stimmen mit Gliedern des dritten und vierten Bandenspektrums bei teilweiser Übereinanderlagerung zweier Banden überein. Bemerkenswert ist, daß das zwölfte Glied des dritten Bandenspektrums sowohl in Emission, als auch in erregender Absorption beobachtet wurde.

Tabelle 4

CaSNi

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
ρ	775	+ 20	775	W. E. Pauli ²⁾	775	II ₁₅
α	640	+ 17	640	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	642	VI ₉
β	570	+ 180	585	" "	580	II ₁₃
γ {	γ_1	525	+ 20	525	525	IV ₁₄
	γ_2	480	+ 20	480	480	III ₁₄
	γ_3	440	+ 20	440	440	V ₈
	γ_4	405, 412	+ 20	405, 412	415	II ₁₁ , III ₁₅
				W. E. Pauli ²⁾		

Die mit ρ bezeichnete Bande ist von W. E. Pauli²⁾ photographisch mit einem gut erkennbaren Maximum der Platten-schwärzung bei $775\ \mu\mu$ bestimmt.

Die Dauererregungsverteilung der α -Bande ist von Lenard und Klatt³⁾ beobachtet worden. Sie fanden zwei Banden erregender Absorption bei $284\ \mu\mu$ und $380\ \mu\mu$ (VI₆ und VI₇, vgl. Tab. 1).

1) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. 87. S. 706. 1928.

2) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. Tafel VI. S. 739. 1911.

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 260. 1904 u. Tafel III.

Für die γ_1 -Bande der CaSn-Phosphore (Tab. 4) fanden Lenard und Klatt¹⁾ Dauererregungsstellen bei 310 und 385 $\mu\mu$ in guter Übereinstimmung mit dem 11. und 12. Gliede des vierten Bandenspektrums (vgl. Tab. 1). Für die γ_2 -Bande fanden sie wegen der Lichtschwäche dieser Bande schlecht definierte Dauererregungsstellen bei etwa 250 $\mu\mu$ und 350 $\mu\mu$, die wohl dem 6. und 7. Gliede des fünften Bandenspektrums entsprechen (vgl. Tab. 1). Andeutungen des Bestehens einer blauen Emissionsbande bei 495 $\mu\mu$ (Π_{12}) und von ultravioletten Banden bei 385 $\mu\mu$ (IV_{12} , VI_7) und etwa 340 $\mu\mu$ (Π_{10} , V_7) sind nach den Beobachtungen von Lenard, Klatt und Pauli vorhanden.

Die beiden Banden γ_1 und γ_2 treten bei den meisten CaSCu-Phosphoren (Tab. 5) in ungefähr gleicher Intensität bei einer mittleren Wellenlänge von etwa 620 $\mu\mu$ auf.²⁾ Frl. Gerard³⁾ hat bei ihren eingehenden Bandenausmessungen an zahlreichen CaSCu-Phosphoren zuerst beide Banden getrennt voneinander beobachtet. Es gelang Frl. Gerard sogar, Phosphore herzustellen, die die γ_1 -Bande oder die γ_2 -Bande allein im Spektrum besaßen. Die für den γ -Bandenkomplex von mehreren Beobachtern⁴⁾ gefundene Dauererregungsverteilung entspricht einer Übereinanderlagerung von Banden erregender Absorption der dritten und vierten Serie (vgl. Tab. 1).

Die beiden Banden α_2 und α_4 , deren Intensitätsverteilung im Spektrum von Steinbacher⁵⁾ genau ermittelt worden ist, werden in der Regel in eine Bande (α) bei 515 $\mu\mu$ im Spektrum zusammengefaßt.⁶⁾ Als Dauererregungsstellen dieser α -Bande wurden diejenigen der zweiten Bandenserie, zu der die α_4 -Bande gehört, beobachtet.⁴⁾ Daraus ist zu schließen, daß bei den meisten Phosphoren α_4 bei 494 $\mu\mu$ in viel größerer Intensität und Dauer ausgebildet ist, als α_1 bei 531 $\mu\mu$, was Steinbacher⁵⁾ durch seine Messungen bestätigt. Die spektralen

1) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* **15**. S. 260. 1904 u. Tafel III.

2) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **31**. S. 660. 1910 und K. Gerard, a. a. O.

3) K. Gerard, *Diss. Heidelberg*, S. 38. 1925.

4) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **31**. S. 660. 1910; K. Gerard, a. a. O. S. 65 und F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **74**. S. 376. 1924.

5) K. Steinbacher, *Diss. Heidelberg*, S. 16. 1927.

6) α_3 wird bei Lichtanregung in den meisten Fällen erst bei hohen Temperaturen intensiv.

Tabelle 5
CaSCu

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet	Beobachtungstemperatur	Schwerpunkt der Bande bei + 20 C	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn.	Nummer des Bandenspektrums und des Serienstadiums	
	$\mu\mu$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\mu$		$\mu\mu$		
γ	γ_1	629	+ 20	629	K. Gerard ¹⁾	628	III ₁₆
		610	- 180	625	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾		
	γ_2	610	+ 17	610	" " "	605	IV ₁₈
		602	+ 20	602	K. Gerard ¹⁾		
α	α_1	540	- 180	554	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	551, 557	III ₁₅ , V ₆
		535	+ 20	535	K. Steinbacher ³⁾		
	α_2	525	+ 20	525	W. Ernst ⁵⁾	531	I ₉
		500	+ 20	500	K. Steinbacher ³⁾		
	α_3	470	+ 17	470	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	494, 503	II ₁₁ , VI ₈
		474	+ 20	474	K. Steinbacher ³⁾		
β	β_1	475	+ 20	475	W. E. Pauli ⁴⁾	480	III ₁₄
		440	- 180	452	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾		
	β_2	450, 460	+ 20	450, 460	W. E. Pauli ⁴⁾	454	IV ₁₃
		440	+ 20	440	W. E. Pauli ⁴⁾ , W. Ernst ⁵⁾		
	β_3	430	- 45	435	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	440	V ₈
		425	+ 20	425	W. E. Pauli ⁴⁾		
β_4	415	+ 20	415	K. Gerard ¹⁾	420	I ₈	
	415						415

Lagen der Dauererregungsstellen der beiden Banden sind (vgl. Tab. 1):

$$\begin{array}{ccccccc}
 \alpha_1: & & d_3 & d_2 & d_1 & & \\
 & & 278 & 344 & 415 & \text{II. Serie} & \\
 & & & 321 & 420 & \text{I. Serie} & \\
 \alpha_2: & & d_2 & & d_1 & &
 \end{array}$$

Die d_1 -Erregungsstelle haben beide Banden ungefähr an der gleichen Stelle des Spektrums; sodann folgt nach kürzeren Wellen hin d_2 der α_4 -Bande. Zwischen d_2 und d_3 der α_2 -Bande muß die Erregungsstelle bei 321 $\mu\mu$ auftreten, wenn auch die α_2 -Bande in genügender Intensität in dem α -Bandenkomplex

1) K. Gerard, Diss. Heidelberg, S. 38. 1925.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 253 u. Tafel III. 1904.

3) K. Steinbacher, Diss. Heidelberg, S. 17. 1927.

4) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. Tafel VI. Figg. 1—4. 1911.

5) W. Ernst, Ann. d. Phys. 82. S. 1058. 1927. Bei Erregung durch Elektronenstrahlen tritt α_2 schon bei Zimmertemperatur auf. Vgl. Fußnote 6 auf S. 218.

ausgebildet ist.¹⁾ In der Tat ist diese Dauererregungsstelle von Hirsch²⁾, der eingehend das Verhalten der Dauererregungsstellen von Banden bei Änderung der Herstellungsbedingungen der Phosphore untersucht hat, beobachtet worden. Er beschreibt die Dauererregungsverteilung des α -Bandenkomplexes der CaSCu-Phosphore in der folgenden Weise: „Wie oft beobachtet, tritt bei den höchsten Metallmengen im Phosphor eine Komplikation hinzu, indem d_2 sich stark verbreitert, nach der Seite der kürzeren Wellen stärker als nach der der längeren. Die längerwellige Hälfte dieses breiten Bezirks unterscheidet sich von der kurzwelligen dadurch, daß sie unter bestimmten Bereitungsbedingungen (von Hirsch näher angegeben) verschwindet, so daß der kurzwellige Teil als ein besonderes näher an d_3 gelegenes Maximum allein auftritt.“ Man erkennt aus diesen

Tabelle 6
CaSZn

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
γ	600	+ 200	585	O. Schellenberg ³⁾	580	II ₁₃
α	480	+ 20	480	„	480	III ₁₄
β {	β_1 454	+ 20	454	„	454	IV ₁₃
	β_2 415	+ 20	415	„	415	II ₁₂ , III ₁₃
ν_1	382	+ 20	382	„	386	IV ₁₂ , VI ₇
ν_2	350	+ 20	350	„	352	III ₁₂
ν_3	320	+ 20	320	„	324	IV ₁₁
ν_4	295	+ 20	295	„	295	III ₁₁
ν_5	278	+ 20	278	„	278	II ₉

1) Ist in dem α -Bandenkomplex auch die Bande $525 \mu\mu$ des vierten Bandenspektrums ausgebildet (vgl. Tab. 1), so gelten für ihre Dauererregungsstelle bei $324 \mu\mu$ (vgl. Tab. 1) die obigen Folgerungen in analoger Weise.

2) J. Hirsch, Diss. Heidelberg, S. 16. 1912.

3) Die Angaben über die γ -Bande sind der Untersuchung von O. Schellenberg, Ann. d. Phys. 87. S. 677. 1928, über die übrigen Banden aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von Schellenberg entnommen.

Beobachtungen, daß bei den höchsten Metallmengen im CaSCu-Phosphor die erste Bandenserie mit der α_2 -Bande wesentlich an Intensität gegenüber der zweiten Bandenserie mit der α_3 -Bande gewinnt, so daß, wie Hirsch¹⁾ beobachtet hat, auch die Emissionsfarbe des Phosphors deutlich zu Gelb neigt. Von dem β -Bandenkomplex ist nach den bisherigen Beobachtungen die β_2 -Bande am intensivsten und von großer Dauer, denn nur ihre Dauererregungsverteilung ist stets gefunden worden.²⁾

Bei den CaSZn-Phosphoren (Tab. 6) sind Dauererregungsverteilungen für die γ -Bande und für den $\alpha + \beta_1$ -Bandenkomplex von Schellenberg ermittelt. Für den $\alpha + \beta_1$ -Komplex stimmen die beobachteten Dauererregungsstellen mit der Übereinanderlagerung der Banden erregender Absorption der dritten und vierten Serie überein.

Tabelle 7
CaSAg

Bezeichnung der Bande	Schwer- punkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beob- ach- tungs- tempe- ratur $^{\circ}\text{C}$	Schwer- punkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwer- punkt der Bande aus der Serien- formel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Banden- spektrums und des Serien- gliedes
γ	605	+ 250	588	O. Schellenberg ³⁾	580	II ₁₀
α	480	+ 20	480	"	480	III ₁₄
β_1	438	+ 20	438	"	440	V ₈
β_2	415	+ 20	415	{ W. E. Pauli ⁴⁾ O. Schellenberg ³⁾ }	415	II ₁₁ , III ₁₃
ν_1	385	+ 20	385	W. E. Pauli ⁴⁾	386	IV ₁₂ , VI ₇
ν_2	368	+ 20	368	O. Schellenberg ³⁾	?	
ν_3	350	+ 20	350	W. E. Pauli ⁴⁾	352	III ₁₂
ν_3	340	+ 20	340	"	335	V ₇
ν_3	335	+ 20	335	O. Schellenberg ³⁾		
ν_4	320	+ 20	320	"	321	I ₇
ν_5	284	+ 20	284	"	284	VI ₆
ν_6	267	+ 20	267	"	267	IV ₁₀

1) J. Hirsch, Diss. Heidelberg, S. 16. 1912.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. Tafel 1910; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 74. S. 376. 1924 u. K. Gerard, Diss. Heidelberg, S. 65. 1925.

3) Aus O. Schellenberg, Ann. d. Phys. 87. S. 677. 1928 und aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung.

4) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 739. 1911.

Schellenberg¹⁾ beobachtete den $\alpha + \beta_1$ -Komplex von CaSag bei einer mittleren Wellenlänge von $465 \mu\mu$. Die Dauererregungsstellen befanden sich bei $400 \mu\mu$ ($\text{III}_{13} + \text{IV}_{12}$), $333 \mu\mu$ (V_7), $298 \mu\mu$ (III_{11}) und $266 \mu\mu$ (IV_{10}). Anscheinend ist bei manchen Phosphoren noch eine Bande bei $454 \mu\mu$ (IV_{13}) im Komplex ausgebildet.

Tabelle 8

CaSSb

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet	Beobachtungstemperatur	Schwerpunkt der Bande bei +20° C	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn.	Nummer des Bandenspektrums und des Seriergliedes	
	μμ	°C	μμ		μμ		
$\alpha + \delta$	γ_1	600	-180	616	J. Schaper ²⁾	628	III ₁₆
	γ_2	595	-45	600	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	605	IV ₁₅
	α_1	540	-180	554		551, 557	III ₁₅ , V ₉
	α_2	530	+20	530	J. Schaper ²⁾	531	I ₉
	δ_1	510	+20	510		503	V ₈
β	δ_2	493	+20	493	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	494	II ₁₃
	β_1	480	+20	480	W. E. Pauli ⁴⁾	480	III ₁₄
	β_2	465	+300	450	O. Schellenberg ⁵⁾	454	IV ₁₃
		454	+20	454	J. Schaper ²⁾		
		460	+250	446	O. Schellenberg ⁵⁾		
	β_3	440	+20	440	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	440	V ₈
					O. Schellenberg ⁵⁾		
	β_4	415	+20	415	W. E. Pauli ⁴⁾	415, 420	II ₁₁ , III ₁₃ , I ₅
					O. Schellenberg ⁵⁾		
	ν_1	386	+20	386		386	IV ₁₂ , VI ₇
ν_2	366	+20	366		?	?	
ν_3	356	+20	356	W. E. Pauli ⁴⁾	352	III ₁₂	
ν_4	337	+20	337		335	V ₇	
ν_5	320	+20	320	O. Schellenberg ⁵⁾	321	I ₇	

1) Aus O. Schellenberg, *Ann. d. Phys.* 87. S. 677. 1928 und aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung.

2) J. Schaper, *Ann. d. Phys.* 85. S. 937. 1928.

3) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* 15. S. 261 u. Taf. III. 1904.

4) W. E. Pauli, *Ann. d. Phys.* 34. S. 765 u. Fig. 1. 1911.

5) O. Schellenberg, *Ann. d. Phys.* 87. S. 697. 1928 und aus einer noch unveröffentlichten Untersuchung.

Die von Frl. Schaper¹⁾ bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs beobachteten Banden erregender Absorption der γ_1 -Bande von CaSSb stimmen mit Berücksichtigung der Temperaturverschiebungen zu kürzeren Wellen mit den Banden der dritten Serie gut überein. Die von Frl. Schaper²⁾ gemessenen absoluten Dauererregungsstellen der γ -Bande scheinen der γ_1 - und der γ_2 -Bande anzugehören. Für die γ_3 -Bande haben Lenard und Klatt³⁾ Dauererregungsstellen bei $387 \mu\mu$, $320 \mu\mu$ und $245 \mu\mu$ beobachtet, die mit dem 11., 10. und 9. Gliede des vierten Bandenspektrums übereinstimmen (vgl. Tab. 1).

Die Banden α_2 , δ_1 und δ_3 ordnen sich, wie aus der Tab. 8 ersichtlich, zwanglos in das erste, sechste und zweite Bandenspektrum ein. Die Dauererregungsverteilungen der drei Banden zusammen als $\alpha + \delta$ -Bandenkomplex sind von Lenard und Klatt und von Frl. Schaper untersucht worden. Lenard und Klatt fanden Banden erregender Absorption bei 416 , 350 , 272 und $210 \mu\mu$, haben also vorzugsweise das zweite Bandenspektrum, zu dem die δ_2 -Bande gehört, beobachtet (vgl. Tab. 1). Frl. Schaper⁴⁾ fand Banden erregender Absorption bei 420 , 358 , —, 283 , 254 und $240 \mu\mu$, hat also, wie ein Vergleich dieser Werte mit den Angaben der Tab. 1 zeigt, in der Tat Übereinanderlagerungen von Banden des ersten, zweiten und sechsten Bandenspektrums beobachtet. Letzteres gilt in gleicher Weise für die von ihr berechneten absoluten Dauererregungsstellen⁵⁾ des $\alpha + \delta$ -Bandenkomplexes.

Die von Frl. Schaper beobachteten Banden erregender Absorption des β -Komplexes⁴⁾ müssen wohl als Zusammenlagerung von Banden verschiedener Serien aufgefaßt werden.

Für die γ -Bande der CaSPb-Phosphore (Tab. 9) fanden Lenard und Klatt⁶⁾ eine Bande erregender Absorption bei $390 \mu\mu$, die mit dem 12. Glied des vierten Bandenspektrums übereinstimmt. Dieselbe Bande wurde später auch von Hirsch⁷⁾ beobachtet.

1) J. Schaper, a. a. O. S. 922.

2) J. Schaper, a. a. O. S. 927.

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 261 u. Taf. III. 1904.

4) J. Schaper, a. a. O. S. 920 u. 921.

5) J. Schaper, a. a. O. S. 926.

6) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 256 u. Taf. III. 1904.

7) J. Hirsch, Diss. Heidelberg. S. 18. 1912.

Tabelle 9
CaSPb

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet	Beobachtungstemperatur	Schwerpunkt der Bande bei +20° C	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechnet.	Nummer des Bandenspektrums und des Seriergliedes
	$\mu\mu$	° C	$\mu\mu$		$\mu\mu$	
ϱ	720					
	od. 700	+ 20	720, 700	W. E. Pauli ¹⁾	710	III ₁₇
γ	600	+ 20	600	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	605	IV ₁₅
α	α_1 { 553	+200	546	"	551	III ₁₅
	531	-180	546			
	α_2 { 517	+ 20	517	K. Steinbacher ³⁾	525	IV ₁₄
	α_3 { 494	+ 20	494	O. Schellenberg ⁴⁾	494	II ₁₂
β	480	+ 20	480	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾		
	β_1 { 476	+ 20	476		480	III ₁₄
	470	+ 20	470			
	β_2 { 440	+ 20	440	K. Steinbacher ³⁾		
	425	+ 20	425	W. E. Pauli ¹⁾	440	V ₈
	β_3 { 420	+ 20	420	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	420	I ₉
	420	+ 20	420			
	410	+ 20	410			
	β_4 { 410	+ 20	410	K. Steinbacher ³⁾		
	385	+ 20	385	O. Schellenberg ⁴⁾	415	III ₁₀ , II ₁₁
ν_1	384	+ 20	384	W. E. Pauli ¹⁾		
ν_2	360	+ 20	360	O. Schellenberg ⁴⁾	386	IV ₁₂ , VI ₇
				"	?	?

Die Umrechnung der von Lenard und Klatt²⁾ bei hohen und tiefen Temperaturen beobachteten α_1 -Bande auf Zimmertemperatur ergibt für beide Beobachtungen die Lage ihres Schwerpunktes übereinstimmend bei 546 $\mu\mu$; sie wird wohl mit dem 15. Gliede des dritten Bandenspektrums bei 551 $\mu\mu$ identisch sein. Die α_2 -Bande ist von Steinbacher neu gefunden und gehört ihrer Lage nach zum vierten Bandenspektrum. Beide Banden wurden bisher zu einem α -Bandenkomplex zusammengefaßt. Seine Dauererregungsstellen sind von Lenard³⁾

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. Taf. 1911.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 256 u. Taf. III. 1904.

3) K. Steinbacher, Diss. Heidelberg. S. 19. Fig. 15. 1927.

4) O. Schellenberg, Aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung.

5) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 660. 1910.

bei $351\ \mu\mu$ und bei etwa $290\ \mu\mu$ aufgefunden worden, bei Wellenlängen, die mit denen des 12. und 11. Gliedes des dritten Bandenspektrums übereinstimmen. Die α_1 -Bande ist also bei den Beobachtungen Lenards im Spektrum vorherrschend gewesen. Unter bestimmten Präparationsbedingungen¹⁾ tritt die α_2 -Bande in größerer Intensität im Phosphor hervor, die zum vierten Bandenspektrum gehört. Für sie ist von Hirsch¹⁾ eine Bande erregender Absorption bei $386\ \mu\mu$ (IV. Bdsp.) aufgefunden worden.

Der β -Komplex zerfällt in vier Banden ($\beta_1\ \beta_2\ \beta_3$ und β_4), die vier oder fünf verschiedenen Serien angehören. Lenard²⁾ hat für den β -Komplex zwei Banden erregender Absorption beobachtet, eine bei $351\ \mu\mu$ ($352\ \mu\mu$ des III. Bdsp.) und eine bei ungefähr $280\ \mu\mu$ ($278\ \mu\mu$ des II. Bdsp.).

Eine Dauererregungsstelle der rotgelben γ_3 -Bande der CaSbI-Phosphore (Tab. 10), die etwa mit dem 13. Gliede des vierten Bandenspektrums übereinstimmt, hat Hirsch³⁾ beobachtet. Die für den β -Bandenkomplex gemessenen Dauererregungsstellen stimmen mit denjenigen des zweiten Bandenspektrums überein, zu dem zwei Banden des Komplexes gehören.

An den Banden erregender Absorption des breiten α -Emissionsbereiches, der, wie aus der Tab. 10 ersichtlich, aus vier Banden verschiedener Serien sich zusammensetzt, sind Beobachtungen gemacht worden, die Schlüsse auf die verschiedene Dauer der einzelnen Banden bei gewöhnlicher Temperatur zulassen. So wurde zunächst für die Dauererregungsverteilung dieses Emissionsbereiches stets das erste Bandenspektrum gefunden, wie z. B. von Lenard⁴⁾ 1910 Banden erregender Absorption bei 418 und $320\ \mu\mu$ (vgl. Tab. 1). Das bedeutet, daß die α_4 -Bande bei $420\ \mu\mu$ (I. Serie) ziemlich lange Dauer besitzt, denn zur Ausmessung einer Erregungsverteilung braucht man einige Zeit nach der Erregung des Phosphors; α_1 und α_3 klingen noch während dieser Ausmessung ab. Noch längere Dauer als α_4 besitzt die α_2 -Bande bei $454\ \mu\mu$ (IV. Serie)

1) J. Hirsch, Diss. Heidelberg. S. 18. 1912.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**. S. 660. 1910.

3) J. Hirsch, Diss. Heidelberg. S. 22. 1912.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**. S. 661. 1910.

Tabelle 10

CaSBI

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechnet. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
γ_1	615	-193	633	P. Borissow ¹⁾	628	III ₁₆
γ_2	595	-180	610	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	605	IV ₁₅
β_1 {	570	+ 25	570	P. Borissow ¹⁾	580	II ₁₃
	563	-193	579	"		
β_2	565	+300	546	"	551	III ₁₅
β_3 {	522	+400	497	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	494	II ₁₂
	503	+ 25	503	P. Borissow ¹⁾	503	VI ₈
α_1 {	470	+ 20	470	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	480	III ₁₄
	470	+ 20	470	W. E. Pauli ³⁾		
	467	+ 20	467	O. Schellenberg ⁴⁾		
α_2 {	450	+ 20	450	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	454	IV ₁₃
	460	+ 20	460	W. E. Pauli ³⁾		
	458	+ 20	458	P. Borissow ¹⁾		
α_3	443	+ 20	443	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	440	V ₈
α_4	420	+ 20	420	O. Schellenberg ⁴⁾	420	I ₈
ν_1	380	+ 20	380	W. E. Pauli ³⁾	386	II ₁₀ , VI ₇
ν_2	368	+ 20	368	O. Schellenberg ⁴⁾	?	?
ν_3 {	321	+ 20	321	W. E. Pauli ³⁾	321	I ₇
	320	+ 20	320			

und zwar aus dem folgenden Grunde: Lenard ⁵⁾ hat eine Verschiebung der Bande erregender Absorption bei $420\mu\mu$ (I. Serie) bei wachsender Dauer und Intensität der Erregung nach kürzeren Wellen bis etwa $400\mu\mu$ gefunden, d. h. es klang allmählich bei seinen Beobachtungen eine kürzerwellige Bande erregender Absorption an, die sich mit der Bande bei $420\mu\mu$ zusammenlagerte ⁶⁾, so daß der gemeinsame Schwerpunkt der

1) P. Borissow, *Ann. d. Phys.* **42**. S. 1332. 1913.2) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* **15**. S. 260. 1904.3) W. E. Pauli, *Ann. d. Phys.* **34**. Taf. VI. 1911.4) O. Schellenberg, *Ann. d. Phys.* **87**. S. 687. 1928.5) P. Lenard, *Ausleuchtung und Tilgung III*. Heidelberger Ak. d. Wiss. A. 8. S. 30. 1918.6) Man bedenke dabei die verhältnismäßig große Breite der Banden erregender Absorption. Vgl. F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **83**. S. 213. 1927.

beiden Banden nach $400\ \mu\mu$ rückte. Es kann dies nur die Bande erregender Absorption bei $386\ \mu\mu$ (vgl. Tab. 1) gewesen sein, die zur vierten Bandenserie gehört. Zu derselben Serie gehört auch die α_2 -Bande bei $454\ \mu\mu$. Sie scheint also die längste Dauer in dem α -Bandenkomplex zu haben. Damit stimmt überein, daß im Nachleuchten der Schwerpunkt des α -Bandenkomplexes bei etwa $458\ \mu\mu$ beobachtet wurde.¹⁾ Beachtenswert für die beobachteten Dauererregungsstellen des α -Bandenkomplexes ist es auch, daß die Bande erregender Absorption der ersten Serie (α_1 -Bande) bei $321\ \mu\mu$ ungefähr mit der Bande erregender Absorption der vierten Serie (α_3 -Bande) bei $324\ \mu\mu$ zusammenfällt. Von der α_1 -Bande weiß man aus Beobachtungen Borissows²⁾, daß sie bei -190°C große Intensität und Dauer besitzt.

Die Strontiumsulfidphosphore

Tabelle 11

Banden- spektrum	Bandenörter aus den Serienformeln berechnet in $\mu\mu$											
	$n =$											
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
I	242	329	431	544	672	815						
II			224	285	352	425	506	594	693	794		
III				204	250	303	361	425	492	565	643	727
IV				224	274	332	396	466	538	620	704	
V	253	343	451	570	704							
VI	291	396	515	658	809							

Die Erregungsverteilungen der α - und β -Bande der SrSMn-Phosphore (Tab. 12) sind von Lenard und Klatt³⁾ einzeln für jede Bande beobachtet worden. Sie fanden für die α -Bande Erregungsstellen bei 428 , 375 und $298\ \mu\mu$, die mit Gliedern des dritten Bandenspektrums angenähert übereinstimmen (vgl. Tab. 11); für die β -Bande beobachteten sie Erregungsstellen bei 362 , 267 und $210\ \mu\mu$, deren erste und dritte mit Banden erregender Absorption der α -Bande (III. Bdsp.) und lediglich

1) P. Borissow, a. a. O. S. 1332.

2) P. Borissow, Ann. d. Phys. 42. S. 1337. Fig. 7 und S. 1345. Fig. 12. 1913 mit Berücksichtigung der Temperaturverschiebungen der Banden im Spektrum.

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 271 u. Taf. III. 1904.

Tabelle 12

SrSMn

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
ϕ_1	810	+20	810	W. E. Pauli ¹⁾	809	VI ₁₀
ϕ_2	etwa 725	+20	725	"	727	III ₁₇
β_1	600	-45	605	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	620	IV ₁₅
α	560	+17	560	"	565	III ₁₈
β_2	540	+20	540	"	538	IV ₁₄
ν	390	+20	390	W. E. Pauli ¹⁾	396	IV ₁₂ , VI ₁

deren zweite mit einer derselben der β_2 -Bande (IV. Bdsp.) übereinstimmt. Bei der großen Nähe der beiden Banden im Spektrum ist es nicht weiter verwunderlich, daß eine Überlagerung ihrer Dauererregungsstellen beobachtet wurde. Lenard³⁾ hat aus diesem Grunde auch später die beiden Banden in eine (α) zusammengefaßt. Sie zeigte nach seinen neueren Messungen folgende Erregungsstellen

d_1			d_2	d_2'	d_3	
431			357	—	290 $\mu\mu$	
466	425	396	361	332	303	274
III ₁₈	III ₁₈	IV ₁₂	III ₁₈	IV ₁₁	III ₁₁	IV ₁₀

Die Übereinanderlagerung des dritten und vierten Bandenspektrums ergibt, wie man sieht, gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen Lenards bis auf die mit d_2' bezeichnete Erregungsstelle. Sie ist aber bald darauf von Hirsch⁴⁾ für den $\alpha + \beta_2$ -Komplex gefunden worden. Er schreibt: „Ein weiteres (d_2') Maximum, nahe bei d_2 nach den kürzeren Wellen hin gelegen, zeigt sich bei der niedersten Glühstufe (der Prä-

1) W. E. Pauli, *Ann. d. Phys.* **34**. S. 766 u. Taf. VI. Fig. 4. 1911.2) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* **15**. S. 271 u. Taf. III. 1904.3) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **31**. S. 641. 1910.4) J. Hirsch, *Diss. Heidelberg*. S. 24. 1912.

paration des Phosphors) deutlich; gegen eine Deutung dieser Spuren als ultraviolette Verbreiterung von d_2 spricht die ziemlich scharfe Intensitätsabgrenzung gegen d_2 .

Tabelle 13

SrSF₆

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet	Beobachtungstemperatur	Schwerpunkt der Bande bei + 20° C	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn.	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
	$\mu\mu$	°C	$\mu\mu$		$\mu\mu$	
α	530	+ 20	530	O. Schellenberg ¹⁾	538	IV ₁₄
β { β_1	466	+ 20	466	"	466	IV ₁₃
β { β_2	425	+ 20	425	"	425	II ₁₁
ν_1	396	+ 20	396	"	396	IV ₁₂
ν_2	376	+ 20	376	"	?	?
ν_3	349	+ 20	349	"	352	II ₁₀
ν_4	325	+ 20	325	"	329, 332	I ₇ , IV ₁₁

In erregender Absorption beobachtete Schellenberg Banden des vierten Bandenspektrums bei 392 $\mu\mu$ (IV₁₂), 329 $\mu\mu$ (IV₁₁) und 280 $\mu\mu$ (IV₁₀).

Tabelle 14

SrSNi

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet	Beobachtungstemperatur	Schwerpunkt der Bande bei + 20° C	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn.	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
	$\mu\mu$	°C	$\mu\mu$		$\mu\mu$	
ϱ	etwa 790	20	790	W. E. Pauli ²⁾	794	II ₁₅

1) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. 87. S. 708. 1928 und nach neueren Untersuchungen.

2) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 766. 1911.

Tabelle 15
SrSCu

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums u. d. Serienglieder
ϵ	600—780	+ 20	600—780	W. E. Pauli ¹⁾	—	—
γ	600	—180	614	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	620	IV ₁₅
α $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 537 \quad 544 \\ 531 \end{array} \right\}$	+ 20	$\left. \begin{array}{l} 537 \quad 544 \\ 531 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{P. Lenard u. V. Klatt}^2) \\ \text{K. Gerard}^3) \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 544 \\ 538 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{I}_9 \\ \text{IV}_{14} \end{array} \right.$
β $\left\{ \begin{array}{l} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 485 \\ 455 \\ 468 \\ 450 \\ 453 \\ 430 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} + 20 \\ -180 \\ + 20 \\ + 20 \\ + 20 \\ + 20 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 485 \\ 466 \\ 468 \\ 450 \\ 453 \\ 430 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{P. Lenard u. V. Klatt}^2) \\ \text{W. E. Pauli}^1) \\ \text{K. Gerard}^3) \\ \text{W. E. Pauli}^1) \\ \text{K. Gerard}^3) \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 492 \\ 466 \\ 451 \\ 431 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{III}_{14} \\ \text{IV}_{13} \\ \text{V}_8 \\ \text{I}_9 \end{array} \right.$

Beobachtete Banden erregender Absorption für den $\alpha_1 + \alpha_2$ -Bandenkomplex:

Von Lenard u. Klatt 1904: 428 $\mu\mu$, 362 $\mu\mu$, 290 $\mu\mu$.

Von Lenard 1910: 430 $\mu\mu$, 360 $\mu\mu$, 300 $\mu\mu$.

„ Hirsch 1912: eine Bande zwischen 360 $\mu\mu$ und 300 $\mu\mu$

Die beobachteten Banden sind mit folgenden Gliedern der Bandenspektren identisch: 431 $\mu\mu$ (I_9), 361 $\mu\mu$ (III_{13}), 303 $\mu\mu$ (III_{11}) und die Zwischenbande 329 $\mu\mu$ (I_7). Es scheint also zum α -Komplex noch eine Emissionsbande bei 565 $\mu\mu$ (III_{15}) zu gehören, was auch durch neuere Untersuchungen bestätigt wird.

Beobachtete Banden erregender Absorption für den β -Bandenkomplex:

Von Lenard u. Klatt 1904: 393 $\mu\mu$ und 317 $\mu\mu$.

Von Lenard 1910: 400 $\mu\mu$ „ 328 $\mu\mu$.

Die beobachteten Banden stimmen mit Gliedern des vierten und ersten Bandenspektrums angenähert überein (vgl. Tab. 11).

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. Taf. VI. Fig. 4. 1911.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 265. 1904.

3) K. Gerard, Diss. Heidelberg S. 44. 1925.

Tabelle 16
SrSZn

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet	Beobachtungstemperatur	Schwerpunkt der Bande bei + 20°C	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn.	Nummer des Bandenspektrums und des Serienstadiums
	$\mu\mu$	°C	$\mu\mu$		$\mu\mu$	
γ	589	+20	589	K. Steinbacher ¹⁾	594	II ₁₃
α { α_1	550	+20	550	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	544	I ₉
α { α_2	535	+20	535	K. Steinbacher ¹⁾	538	IV ₁₄
δ {	495	+100	489	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	492	III ₁₄
δ {	490	+100	486	K. Steinbacher ¹⁾		
β { β_1	438	+20	438	O. Schellenberg ³⁾	431	I ₈
β { β_2	420	-45	424	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	425	III ₁₂ , II ₁₁
ν_1	390	+20	390	W. E. Pauli ⁴⁾	396	IV ₁₉
ν_2	381	+20	381	O. Schellenberg ³⁾	?	?

Banden erregender Absorption für den α -Bandenkomplex:

Lenard u. Klatt 1904: 440 $\mu\mu$ (I₈), 373 $\mu\mu$ (?) u. 307 $\mu\mu$ (III₁₁).

Lenard 1910: 430 $\mu\mu$ (I₈), 360 $\mu\mu$ (III₁₂) und
297 $\mu\mu$ (III₁₁).

Auch bei diesem Phosphor ist im α -Bandenkomplex die Bande 565 (III₁₅) vorhanden. Eine Zwischenbande beobachtete Hirsch⁵⁾, die wohl zum vierten Bandenspektrum gehört.

Banden erregender Absorption für das δ genannte Gebiet:

Lenard und Klatt 1904: 440 $\mu\mu$ (?) und 340 $\mu\mu$ (V₇).

Lenard 1910: 440 $\mu\mu$ (?) und 350 $\mu\mu$ (II₁₀).

Es sind dies die Banden, die nicht zum dritten Bandenspektrum wie δ gehören.

Banden erregender Absorption des β -Komplexes:

Lenard und Klatt: 365 $\mu\mu$ (III₁₂) und 277 $\mu\mu$ (IV₁₀).

1) K. Steinbacher, Diss. Heidelberg, S. 14. 1927.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 271. 1904.

3) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. 87. S. 691. 1928.

4) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 766 u. Taf. VI. Figg. 1 u. 3. 1911.

5) J. Hirsch, Diss. Heidelberg, S. 29. 1912.

Tabelle 17
SrSAg

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+ 20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriergliedes
γ	620	+ 20	620	P. Lenard u. V. Klatt ¹⁾	620	IV ₁₅
α { α_1	600	+ 20	600	"	594	II ₁₃
α { α_2	550	+ 17	550	"	544, 565	I ₉ , III ₁₅
β { β_1	492	+ 20	492	O. Schellenberg ²⁾	492	III ₁₄
β { β_2	451	+ 20	451	W. E. "Pauli ³⁾	451	I ₈
β { β_3	425	+ 20	425	P. Lenard u. V. Klatt ¹⁾	425	II ₁₁ , III ₁₃
	420	+ 20	420	O. Schellenberg ²⁾		
ν_1	394	+ 20	394	W. E. "Pauli ³⁾	396	IV ₁₉
ν_2	378	+ 20	378	O. Schellenberg ²⁾	?	?
	370	+ 20	370			

Sämtliche bisher beobachteten Banden erregender Absorption der SrSAg-Phosphore sind in einer früheren Untersuchung veröffentlicht.⁴⁾

Frl. Schaper⁵⁾ hat für den $\alpha + \delta$ -Komplex der SrSSb-Phosphore (Tab. 18) folgende Banden erregender Absorption gefunden:

510 435 377 336 286 244 $\mu\mu$; diese gehören zu:
? I₈ ? IV₁₁ IV₁₀ I₆ vgl. Tab. 11.

Für β fand sie: 436 330 223 $\mu\mu$;
I₈ I₇ IV₉ vgl. Tab. 11.

Banden erregender Absorption sind beobachtet: Von Lenard und Klatt⁶⁾ für den α -Komplex bei 380 $\mu\mu$ (III₁₂ + IV₁₂) und bei 300 $\mu\mu$ (III₁₁), für die β_1 -Bande bei 392 $\mu\mu$ ($- 180^{\circ}\text{C}$, III₁₃) und für die übrigen Banden des β -Komplexes bei 370 $\mu\mu$

1) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* **15**. Taf. III. 1904.

2) Aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung.

3) W. E. Pauli, *Ann. d. Phys.* **34**. Taf. VI. Fig. 1. 1911.

4) F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **83**. S. 223 u. 228. 1927.

5) J. Schaper, *Ann. d. Phys.* **85**. S. 933—935. 1928.

6) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* **15**. S. 270. 1904.

Tabelle 18
SrSSb

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+ 20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt d. Bande aus der Serienformel (beobachtet) berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Serienstadiums
γ	615	$- 180$	631	J. Schaper ¹⁾	620	IV ₁₅
α	545	$+ 20$	545	"	544	I ₉
δ	535	$+ 20$	535	"	538	IV ₁₄
β	~ 480	{ in der Hitze }	?	"	466	IV ₁₃

Tabelle 19
SrSPb

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+ 20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Serienstadiums
γ	621	$+ 20$	621	K. Steinbacher ²⁾	620	IV ₁₅
α	550	$+ 20$	550	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	544, 565	I ₉ , III ₁₅
β_1	470	$- 180$	483	"	492	III ₁₄
β_2	466	$+ 20$	466	O. Schellenberg ⁴⁾	466	IV ₁₃
β_3	440	$- 180$	452	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	451	V ₈
β_4	432	$+ 20$	432	O. Schellenberg ⁴⁾	431	I ₉
β_5	410	$- 45$	415	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	425	II ₁₁ , III ₁₃
ν_1	394	$+ 20$	394	O. Schellenberg ⁴⁾	396	IV ₁₃
ν_2	381	$+ 20$	381	W. E. Pauli ⁵⁾	}	?
ν_2	380	$+ 20$	380	O. Schellenberg ⁴⁾		
ν_3	326	$+ 20$	326	"	320	I ₇

1) J. Schaper, Ann. d. Phys. 85. S. 933—935. 1928.
2) K. Steinbacher, Diss. Heidelberg S. 20. 1927.
3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 270. 1904.
4) O. Schellenberg, Aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung.
5) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 766. 1911.

(III₁₂); von Lenard¹⁾ für den α -Komplex bei etwa 298 $\mu\mu$ (III₁₁) und 358 $\mu\mu$ (III₁₂), für den β -Komplex bei 290 $\mu\mu$ (II₉) und etwa 364 $\mu\mu$ (III₁₂). Da der β -Bandenkomplex zwei Glieder des dritten Bandenspektrums, zu dem auch α gehört, enthält, beobachtet Lenard sowohl für den gelbgrünen α -Komplex, als auch für den blauen β -Komplex dieselbe Bande erregender Absorption bei etwa 361 $\mu\mu$ des dritten Bandenspektrums. Andeutungen einer Bande erregender Absorption bei etwa 425 $\mu\mu$ (III₁₃, II₁₁) hat Hirsch²⁾ beobachtet.

Tabelle 20
SrSBI

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechn. $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Serien-gliedes
γ	630	-180	646	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	643	III ₁₆
β { β_1	etwa 583	+ 20	etwa 583	"	594	II ₁₃
β { β_2	535	+200	524	"	515	VI ₈
	520	- 45	524	"		
α { α_1	470	+ 20	470	"	466	IV ₁₃
α { α_2	452	+ 20	452	O. Schellenberg ⁴⁾	451	V ₈
ν_1	395	+ 20	395	W. E. Pauli ⁵⁾	396	IV ₁₂ , VI ₇
ν_2	377	+ 20	377	O. Schellenberg ⁴⁾	?	?

Banden erregender Absorption sind nur für den α -Komplex beobachtet von Lenard und Klatt³⁾ bei etwa 445 $\mu\mu$ (V₈) und bei etwa 350 $\mu\mu$ (V₇), von Lenard⁴⁾ bei 436 $\mu\mu$ (I₈) und etwa 330 $\mu\mu$ (I₇). Die letzteren Beobachtungen zeigen, daß im α -Bandenkomplex meistens noch eine Bande von großer Dauer bei 431 $\mu\mu$ (I₈), die bisher nicht getrennt von den anderen beobachtet, enthalten ist. Hirsch²⁾ hat bei SrSBI-

- 1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**. S. 641. 1910.
- 2) J. Hirsch, Diss. Heidelberg S. 33. 1912.
- 3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**. S. 271. 1904.
- 4) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. **87**. S. 708. 1928.
- 5) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**. S. 766. 1911.
- 6) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**. S. 641. Tafel. 1910.
- 7) J. Hirsch, Diss. Heidelberg S. 35. 1912.

Phosphoren noch eine Bande erregender Absorption, bei 300 bis 290 $\mu\mu$ gelegen, beobachtet, die wahrscheinlich mit dem sechsten Gliede des sechsten Bandenspektrums bei 291 $\mu\mu$ (vgl. Tab. 11) identisch ist und zum gelbgrünen β -Komplex gehört.

Die Bariumsulfidphosphore

Tabelle 21

Banden- spektrum	Bandenörter aus den Serienformeln berechnet in $\mu\mu$											
	$n =$											
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
I	267	364	477	602	744	902	—	—	—	—	—	—
II	—	—	248	316	390	470	560	657	766	880	—	—
III	—	—	—	225	277	335	399	470	544	625	712	805
IV	—	—	—	248	303	367	438	515	596	686	779	—
V	280	380	500	631	779	—	—	—	—	—	—	—
VI	322	438	570	728	895	—	—	—	—	—	—	—

Für den α -Bandenkomplex der BaSCu-Phosphore (Tab. 22) haben Lenard und Klatt¹⁾ eine ziemlich verwaschene Erregungsverteilung beobachtet, die Maxima bei etwa 440 $\mu\mu$ und etwa 350 $\mu\mu$ besaß. Das erste Maximum stimmt mit der Bande erregender Absorption bei 438 $\mu\mu$ (IV₁₂) überein; das zweite kann als Summe der Banden erregender Absorption (IV₁₁ und II₉, vgl. Tab. 21) aufgefaßt werden.

Ein für unsere Auffassung des Zusammenhanges von Emissionsbanden und Banden erregender Absorption bemerkenswertes Ergebnis erhielten Lenard und Klatt¹⁾ bei der Beobachtung der Erregungsverteilung des α -Bandenkomplexes bei tiefer Temperatur des Phosphors (-180°C). Bei Erniedrigung der Temperatur verschieben sich die Banden erregender Absorption zu kürzeren Wellen und werden schmaler und schärfer begrenzt. Daher beobachteten Lenard und Klatt eine Dauererregungsverteilung, die sechs gut erkennbare Maxima besaß. Bei Umrechnung der Wellenlängen dieser Maxima auf Zimmertemperatur findet man, natürlich unter Berücksichtigung der nicht genauen Messung der Maxima, daß sie mit aufeinanderfolgenden Gliedern des zweiten und vierten Bandenspektrums von 390 bis 200 $\mu\mu$ (vgl. Tab. 21) übereinstimmen. Daraus ist zu schließen, daß im α -Banden-

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 275. 1904.

Tabelle 22
BaSCu

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechnet $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
ϱ {	655	+ 20	655	W. E. Pauli ¹⁾	657	II ₁₃
α {	645	+ 20	645	V. Klatt u. P. Lenard ²⁾		
α_1	610	+ 20	610	P. Lenard u. V. Klatt ³⁾	596	IV ₁₄
α_2	590	- 180	611	" "		
β {	550	+ 200	535	" "	544	III ₁₄
β_1	540	- 45	547	" "		
β_2	530	- 180	550	" "		
β_3	463	- 45	469	" "	470	II ₁₁ , III ₁₃

komplex auch die ϱ genannte Emissionsbande (vgl. Tab. 22) bei den Messungen Lenards und Klatts bei tiefen Temperaturen vorhanden war. Später beobachtete Lenard⁴⁾ bei Zimmertemperatur für den α -Bandenkomplex Banden erregender Absorption bei $441 \mu\mu$ (IV₁₂), bei etwa $353 \mu\mu$ (II₉ + IV₁₁) und bei ungefähr $280 \mu\mu$ (II₈ + IV₁₀).

Für die β -Bande beobachteten Lenard und Klatt eine Bande erregender Absorption bei $375 \mu\mu$ (IV₁₁, die Trennung der β_1 -Bande vom α -Komplex war also nicht recht gelungen) und für die β_2 -Bande eine solche bei $340 \mu\mu$ (III₁₁). Lenard fand für den β -Bandenkomplex eine Bande erregender Absorption bei ungefähr $370 \mu\mu$ (IV₁₁), was anzeigt, daß im β -Komplex, wie zu erwarten ist, auch IV₁₃ bei $515 \mu\mu$ vorhanden ist.

Lenard und Klatt beobachteten für die α_1 -Bande die Glieder III₁₂ und III₁₁, für die α_2 -Bande das Glied IV₁₁, für die β_1 -Bande die Glieder II₁₀ und II₉ und für die β_2 -Bande das Glied II₁₀ als Banden erregender Absorption. Lenard⁵⁾

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 35. Tafel IV. Fig. 4. 1911.

2) V. Klatt u. P. Lenard, Wied. Ann. 38. S. 90. 1889.

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 275. 1904.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 766. 1911.

5) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 641. 1910.

Tabelle 23
BaSPb

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechnet $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
ϱ	etwa 795	+ 20	etwa 795	W. E. Pauli ¹⁾	805	III ₁₇
α_1	600	-180	623	P. Lenard u. V. Klatt ²⁾	625	III ₁₅
α_2	580	+ 20	580	" "	596	IV ₁₄
β_1	550	- 45	558	" "	560	II ₁₂
β_2	450	- 45	457	" "	470	II ₁₁ , III ₁₃
	470	+ 20	470	W. E. Pauli ¹⁾		

beobachtete für den $\alpha_1 + \alpha_2$ -Komplex die Glieder III₁₁ und IV₁₁, für die β_1 -Bande die Glieder II₁₀ und II₉ in erregender Absorption.

Lenard und Klatt beobachteten bei BaSBi (Tab. 24) für die α_1 -Bande das 13. Glied des dritten Bandenspektrums und für die α_3 -Bande das 11. Glied des vierten Bandenspektrums in erregender Absorption. Lenard ³⁾ beobachtete dieselben Glieder für den $\beta + \alpha_3$ -Komplex.

Tabelle 24
BaSBi

Bezeichnung der Bande	Schwerpunkt der Bande beobachtet $\mu\mu$	Beobachtungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schwerpunkt der Bande bei $+20^{\circ}\text{C}$ $\mu\mu$	Beobachter	Schwerpunkt der Bande aus der Serienformel berechnet $\mu\mu$	Nummer des Bandenspektrums und des Seriengliedes
α_1	690	-180	623	P. Lenard u. V. Klatt ⁴⁾	625	III ₁₅
α_2	540	-180	560	" "	560	II ₁₂
β	550	+ 20	550	" "	544	III ₁₄
α_3	510	+ 20	510	" "	515	IV ₁₃

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. Tafel IV. 1911.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 278. 1904.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 641. 1910.

4) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 278. 1904.

Zusammenfassende Bemerkungen

Obwohl die Beobachtung der in dieser Untersuchung zusammengestellten Bandenörter im Spektrum bisher noch eine recht unvollkommene war, kann man doch mehrere allgemeine und bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten erkennen.

1. Die Emissionsbanden der Lenardphosphore gehören zu denselben Serien wie die Banden erregender Absorption.

2. Mehrere Banden dieser Serien sind sowohl in Emission als auch in erregender Absorption an ungefähr denselben Stellen im Spektrum beobachtet worden.

3. Alle Lenardphosphore besitzen, wie es scheint, unabhängig von der Art des in ihnen eingebetteten Metalles dieselben Bandenserien in Emission und erregender Absorption.

4. Mehrere Bandenserien können sich bei jedem Phosphor in veränderlicher Intensität übereinanderlagern.

Daß die einzelnen Banden einer Serie bei tiefen Temperaturen, wo sie schmaler und enger begrenzt werden, noch weiter in Teilbanden (Dubletts) zerfallen, hat Schellenberg¹⁾ an einer ultravioletten Emissionsbande der CaSPb-Phosphore gefunden.

Ob die verschiedenen, in die Phosphore eingebetteten Metalle eine gewisse Auswahl unter den sechs bisher aufgefundenen Bandenserien treffen, wieweit sie die Intensitäten der Glieder einer Serie beeinflussen, wie sie die Temperatureigenschaften der Serien verändern u. a. m., kann aus den bis jetzt vorliegenden Bandenbeobachtungen noch nicht erkannt werden. Ebenso wenig können aus den Beobachtungen jetzt schon Schlüsse über die Natur und das Verhalten der leuchtfähigen Moleküle in den Phosphoren gezogen werden. Es ist dafür notwendig, das gesamte Emissions- und Absorptionsspektrum der Lenardphosphore und auch noch anderer Phosphore von neuem eingehend zu untersuchen. Mehrere derartige Arbeiten sind im radiologischen Institut im Gange.

1) O. Schellenberg, *Ann. d. Phys.* 87. S. 677. 1928.

Heidelberg, Radiolog. Institut, im September 1931.

(Eingegangen 10. September 1931)

Die photographische Wirkung langsamer Kathodenstrahlen

Von Valentin Weidner

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg¹⁾)

(Mit 12 Figuren)

Die photographische Wirkung von Kathodenstrahlen wurde gleich zu Anfang der Kathodenstrahluntersuchung gefunden und von Lenard zum Nachweis der Gültigkeit des Massenproportionalitätsgesetzes benutzt.²⁾ Dabei wurde der Einfluß des noch unbekannten Zusammenhangs zwischen hervorgerufener Schwärzung einerseits und Strahlintensität und Strahlgeschwindigkeit andererseits dadurch ausgeschaltet, daß gleiche Schwärzungen und gleiche Strahlgeschwindigkeiten zum Vergleich kamen. Später wurde vor allem die photographische Wirkung sehr rascher Kathodenstrahlen — β -Strahlen radioaktiver Präparate — mehrfach der Beobachtung unterworfen, ohne daß dabei aber die wesentlichen Zusammenhänge quantitativ ausreichend verfolgt worden wären.³⁾ Eine erste eingehendere quantitative Verfolgung aller Einzelfragen haben A. Becker und Kipphan für mittelschnelle Kathodenstrahlen unternommen.⁴⁾ Für das Gebiet langsamerer Strahlen von einigen Kilovolt liegt eine auf die quantitativen Beziehungen aber weniger vollständig eingehende Untersuchung von Nacken vor.⁵⁾⁶⁾

Die Wirkung langsamster Kathodenstrahlen von 200 Volt abwärts ist erstmals von Cole⁷⁾ beobachtet worden, wobei es

1) Als Dissertation d. Math.-Naturw. Fakultät vorgelegt am 27. Juli 1931.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. u. Chemie **56**. S. 255. 1895.

3) W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. **8**. S. 243. 1922; C. D. Ellis u. W. A. Wooster, Proc. Roy. Soc. A. **114**. S. 266. 1927; C. D. Ellis u. G. A. Aston, Proc. Roy. Soc. A. **119**. S. 645. 1928.

4) A. Becker u. E. Kipphan, Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 15. 1931.

5) W. Seitz u. M. J. Nacken, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**. S. 41. 1927.

6) M. J. Nacken, Phys. Ztschr. **31**. S. 296. 1930.

7) R. Cole, Phys. Rev. **28**. S. 781. 1926.

sich in der Hauptsache nur um qualitative Feststellungen handelte.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist die *quantitative* Erfassung der photographischen Wirkung langsamer Kathodenstrahlen. Das untersuchte Geschwindigkeitsgebiet geht von den kleinsten noch photographisch wirksamen Geschwindigkeiten bis zu etwa 1000 Volt hinauf.

Besonders eingehend ist die Frage nach der Grenzgeschwindigkeit der photographischen Wirkung verfolgt worden, deren Größe zu 22 Volt gefunden wurde. Hervorzuheben ist die Auffindung zweier Empfindlichkeitsstufen bei etwa 35 Volt und 60 Volt. Oberhalb 60 Volt wird in allen Fällen ein kontinuierliches Ansteigen der Empfindlichkeit mit wachsender Strahlenergie beobachtet.

Dieses Ansteigen ist für die gelatinearme Platte ein völlig lineares, und zwar ergibt sich hierbei für die gleiche Schwärzung ein Elektronenenergiebetrag, der bis in das Gebiet der mittelschnellen Strahlen als praktisch konstant sich erweist. In diesem Zusammenhang ist auch die Frage nach der photographischen Ausbeute näher verfolgt worden.

Als photographisches Schichtmaterial wurden in der Hauptsache zwei verschiedene gewöhnliche Gelatineplatten, eine gelatinearme und eine chemisch von Gelatine befreite Platte benutzt.

1. Das Untersuchungsverfahren

Die benutzte Versuchsanordnung wird schematisch durch Fig. 1 wiedergegeben.

Die Kathode bestand aus einem mit Erdalkalioxyd bestrichenen Platinband P , das auf beiden Seiten zwischen zwei gut gefederten Messingbacken fest eingespannt war. Die Kathodenspannung V wurde von Akkumulatorenbatterien geliefert und an einem Präzisionsvoltmeter während der Messung kontrolliert.

Die emittierten Elektronen wurden durch ein auf dem ganzen Strahlweg gut homogenes Quermagnetfeld, das zwei große Drahtspulen lieferte, seitlich abgelenkt. Die abgelenkten Strahlen traten in ein Blendensystem B ein, das bei einem mittleren Krümmungsradius von 3 cm ein Strahlenbündel von 1,8 mm Dicke und 7 mm Breite ausblendete. Der rechteckige Hohlraum, der das Blendensystem trug, bestand aus Messingblech und war ebenso wie die übrigen von den Strahlen durchsetzten Räume, um Reflexionen von Licht und Kathodenstrahlen nach Möglichkeit zu verhindern, leicht berußt. Die photographische Platte Ph

wurde in einen Messingschieber *M* eingelegt, der durch einen Bernsteinknopf *K* isoliert mit einer Spindel *S* von 8 mm Ganghöhe durch Verschraubung verbunden war. Die Spindel hatte in einem durchbohrten Messingschliff *MS* lose Führung und ließ sich durch Drehung desselben um die gewünschten Beträge vakuumdicht verschieben. Der Messingschieber bewegte sich dabei straff durch einen allseitig verschlossenen Auffänger *A* hindurch, der zum Strahleinlaß an der Stirnseite eine kleine rechteckige Öffnung besaß. Er war durch ein Quarzrohr *Q* vom geerdeten Gehäuse isoliert und mit einem Elektrometer verbunden. Über die Seitenansätze *a* konnten passende Messingrohre geschoben werden, so daß sich die Platte in vollkommen lichtdichtem Raum bewegte.

Größte Sorgfalt mußte auf die Homogenität des beschleunigenden elektrischen Feldes verwendet werden, da von ihr, wie sich zeigte, die Homogenität der Strahldichte sehr stark abhängig war. Sie wurde dadurch erzielt, daß vor der ersten rechteckigen Blendenöffnung *B*, ein feinmaschiges, feindrähtiges Messingnetz aufgelötet wurde.

Das Rohr wurde durch eine Kapselpumpe vorevakuiert und durch eine dreistufige Diffusionspumpe bei Kühlung mit flüssiger Luft hoch-evakuiert. Das Vakuum konnte durch Induktorentladungen geprüft werden.

Die Strahlintensität wurde gleichzeitig mit der Aufnahme durch ein Quadrantelektrometer gemessen, dessen Mengempfindlichkeit durch Zuschalten von Kapazitäten in weiten Grenzen geändert werden konnte. Diese Messung gibt jeweils die Elektronenzahl an, welche auf die Meßschicht aufgetroffen ist, und welcher die entwickelbare Schwärzung zugeordnet

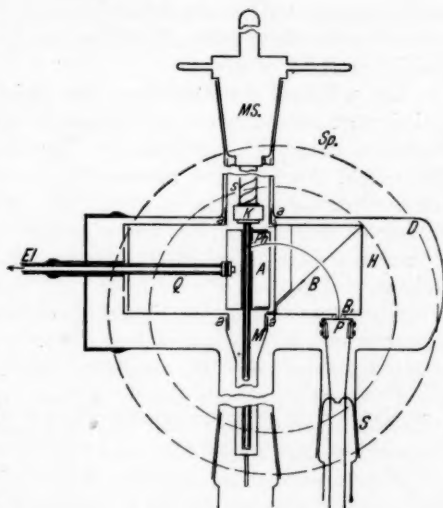


Fig. 1

wird. Die von der Schicht reflektierten bzw. rückdiffundierten Primärelektronen werden ebenso, wie die an ihr sekundär erzeugten Elektronen im Vorraum *A* aufgefangen und mitgemessen. Zum Vergleich mit der erzielten Schwärzung waren die Ladungen schließlich auf die Flächeneinheit der Meßschicht umzurechnen.

Das zur Strahlablenkung erforderliche Magnetfeld wurde für die jeweilige Strahlgeschwindigkeit einer Eichkurve entnommen, die durch Aufnahme von Geschwindigkeitsverteilungskurven für die verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten festgelegt wurde. Die Strahlungsgeschwindigkeit war sonach sowohl durch die angelegte beschleunigende Spannung als durch das Magnetfeld definiert.

Um während der Aufnahme eine gleichmäßige Elektronenemission zu haben, blieb der Glühstrom während einer ganzen Meßreihe dauernd eingeschaltet. Zur Aufnahme wurde das Magnetfeld jeweils eine bestimmte gemessene Zeit angelegt. Durch Drehung der Spindel wurde dann die Platte um mehrere Millimeter weitergeschoben und eine neue Aufnahme gemacht. Es waren so auf einem Plattenstreifen 20–25 Expositionen zu erzielen.

Als Entwickler diente Metolhydrochinon, das jeweils frisch angesetzt und bei Gelatineplatten auf 10 v. H. bei der gelatinearmen Platte auf 4 v. H. verdünnt wurde. Die Entwicklungsdauer betrug in beiden Fällen 4 Minuten, wobei die Platten vollkommen durchentwickelt wurden. Die Temperatur des Entwicklers war $18 \pm 1^\circ \text{C}$.

Fixiert wurden die Platten 4 Minuten in saurem Fixierbad, das durch Auflösen von 62 g Fixiersalz in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser hergestellt wurde.

Das Photometrieren der Platten geschah durch ein registrierendes Mikrophotometer von Zeiss¹⁾ nach dem von den Herren Becker und Kipphan angegebenen Verfahren.²⁾

Gearbeitet wurde mit zwei verschiedenen Gelatineplatten und mit zwei gelatinearmen bzw. gelatinefreien Platten. Als erstere kamen die Spezialplatte für Sternaufnahmen von Th. Matter, Mannheim, und die Agfa-Extrarapidplatte zur Verwendung. Die letzteren waren nach dem von Schumann

1) Das Hrn. Prof. Becker von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt worden ist.

2) A. Becker u. E. Kipphan, a. a. O., S. 20.

angegebenen Verfahren selbst hergestellte Bromsilberemulsionen¹⁾ bzw. mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure vollständig von Gelatine befreiten Matterplatten. Schließlich sind einige Bromsilberpapiere zur Verwendung gekommen.

2. Das Reziprozitätsgesetz

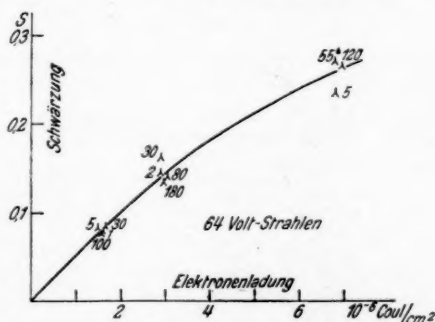
Die erste zu beantwortende Frage betraf die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes, welches fordern würde, daß die von den Kathodenstrahlen hervorgerufene photographische Schwärzung nur von der Ladungsmenge, nicht aber von der zeitlichen Verteilung der eingestrahnten Strahlintensität abhängen soll. Für die schnellen β -Strahlen radioaktiver Präparate hat Bothe, für mittelschnelle Becker und Kipphan, und für Geschwindigkeiten von 1500 Volt bis einige Kilovolt Nacken dieses Gesetz bestätigt gefunden.

In gegenwärtiger Untersuchung wurden zwei Wege eingeschlagen.

Durch Variation der Glühstromstärke

wurde die Strahlintensität in weiten Grenzen — im Extremfall wie 1:150 — variiert und die von verschiedenen Ladungsmengen bei stark variierter Bestrahlungsdauer erzeugten Schwärzungen in Kurven aufgetragen. Der zweite Weg war der, daß die von gleichen Ladungsmengen bei verschiedenen Strahlintensitäten hervorgerufenen Schwärzungen miteinander verglichen wurden. Nach der zweiten Darstellungsweise müssen die Meßpunkte bei Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes auf einer Parallelen zur Abszissenachse liegen.

Fig. 2 zeigt eine Schwärzungskurve, wie sie nach der erst-erwähnten Meßweise für $V = 64$ Volt mit Matterplatten er-

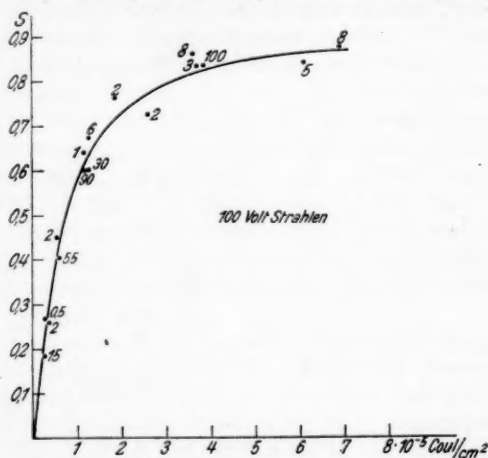


Das Reziprozitätsgesetz für die Matterplatte

Fig. 2

1) V. Schumann, Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. Wien IIa. 102. S. 994. 1893. Ann. d. Phys. 5. S. 349. 1901.

halten wurde. Als Abszissen sind die auf die Flächeneinheit senkrecht aufgestrahlten Ladungsmengen in Coulomb aufgetragen, als Ordinaten die durch dieselbe hervorgerufenen korrigierten Schwärzungen. Die den Meßpunkten beigegebenen Indizes bezeichnen die Bestrahlungsdauer in Sekunden, sind also ein reziprokes Maß für die verwendete Strahlintensität. Soweit es die Homogenität der Platte bei den kleinen Strahlgeschwindigkeiten erlaubt, schließen sich die Meßpunkte gut an eine einheitliche Schwärzungskurve an, womit die Gültigkeit des Ge-



Reziprozitätsgesetz für die Agfa-Extrarapidplatte

Fig. 3

setzes für langsame Kathodenstrahlen bei Matterplatten als nachgewiesen gelten darf.

Fig. 3 zeigt dasselbe für die Agfa-Extrarapidplatte für eine Strahlgeschwindigkeit von 100 Volt. Auch hier ist die Verteilung der Meßpunkte mit großen und kleinen Indizes zu beiden Seiten der Schwärzungskurve eine gleichmäßige. Die Streuung kann als ein Maß für die Größe der Homogenität der Platte für die benutzten langsamen Strahlen gelten.

In Fig. 4 sind die Ergebnisse nach der zweiten Meßweise dargestellt. Die Abszisse gibt hier die Expositionszeit, die Ordinate die in dieser Zeit von nahezu gleicher Ladungsmenge, die jedem Meßpunkt beigegeben ist, hervorgerufene Schwär-

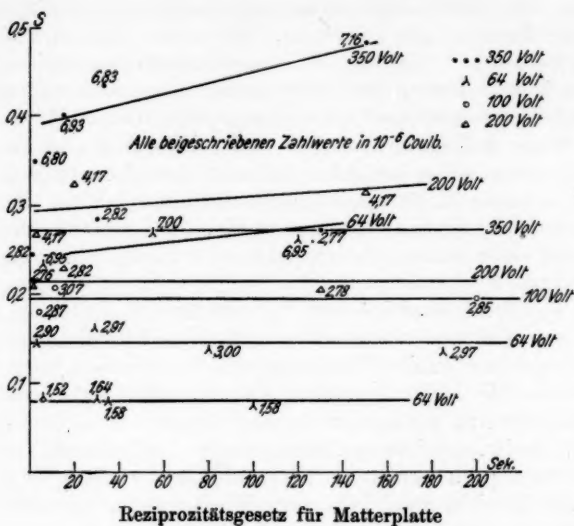


Fig. 4

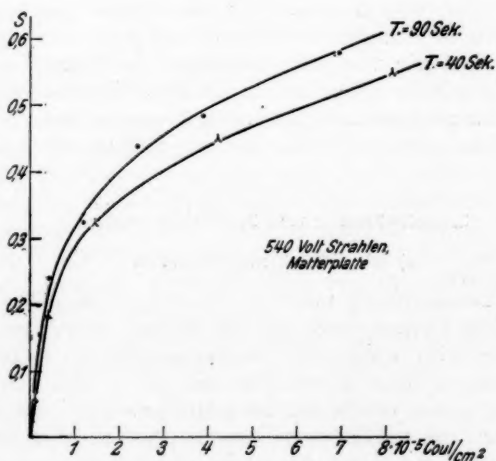


Fig. 5

zung. Die durch die Meßpunkte festgelegten Geraden laufen in der Mehrzahl gut horizontal. Eine etwas größere Streuung der Meßpunkte zeigt sich bei kleineren Expositionszeiten, und zwar in dem Sinne, daß kleine Zeiten relativ kleinere Schwärzungen hervorrufen als große Bestrahlungszeiten. Doch sind die Abweichungen zu gering — und bei den kleineren Schwärzungswerten fehlen sie ganz —, als daß man hieraus mit Sicherheit auf eine Ungültigkeit des Reziprozitätsgesetzes schließen könnte. Viel eindeutiger sprechen hier die Schwärzungskurven, die mit einer zweiten Plattensendung der Firma Matter erhalten wurden.

Fig. 5 zeigt zwei solche Kurven für 540 Volt, wie deren Verlauf für alle untersuchten Strahlgeschwindigkeiten mit Matterplatten zweiter Sendung gefunden wurden. Die verhältnismäßig kleine Änderung der Expositionszeit etwa im Verhältnis 1:2 genügte, um ganz verschiedene Schwärzungskurven mit verschiedener Anfangsempfindlichkeit und Maximalschwärzung zu erhalten. Das Auseinanderfallen der Meßpunkte ist nicht durch Inhomogenitäten der Platte zu erklären; denn der Gang mit der Expositionszeit ist ein so eindeutiger und durch viele Messungen wiederholt bestätigt gefundener, daß sich dieses Verhalten nur als Abweichung von dem Reziprozitätsgesetz erklären läßt. Der aus diesen Schwärzungskurven berechnete Schwarzschildexponent p ist ähnlich wie bei Licht abhängig von der erzeugten Schwärzung und im gegenwärtigen Falle größer als 1. Es liegt hier zweifellos ein Fall vor, der zeigt, daß das Reziprozitätsgesetz auch bei Kathodenstrahlen nicht notwendig immer erfüllt zu sein braucht.

3. Schwärzung und Elektronenmenge

a) Die Schwärzungskurven

Der Zusammenhang zwischen der auf die Flächeneinheit aufgestrahlten Ladungsmenge und der dadurch hervorgerufenen Schwärzung wird durch die Schwärzungskurve dargestellt. Dieser Zusammenhang ist nur dann ein eindeutiger, wenn das Reziprozitätsgesetz erfüllt ist. Dies trifft zwar bei der Mehrzahl der von uns untersuchten Platten zu. Um aber für alle Fälle eine möglichste Unabhängigkeit der Ergebnisse von dieser Voraussetzung zu erreichen, sind alle mitzuteilenden Beob-

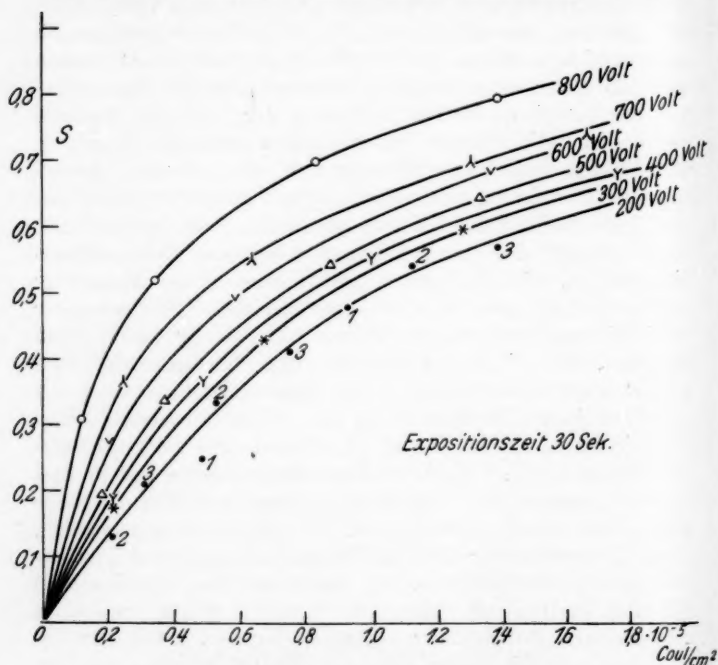
achtungen mit konstant gehaltener Expositionsdauer ausgeführt worden.

Um aus den Beobachtungen zuverlässige Vergleichswerte entnehmen zu können, war es unerlässlich, den Einfluß der Inhomogenität der Platten soweit als möglich auszuschalten. Denn es zeigte sich, daß die Gelatineplatten für langsame Kathodenstrahlen recht inhomogen sind, was auch verständlich ist, wenn man bedenkt, daß diese Strahlen in der photographischen Schicht nur sehr geringfügige Wege zurücklegen können und daß daher schon kleinste Änderungen in der Beschaffenheit der Gelatine oder der Verteilung der Emulsion über die Plattendicke die Strahlwirkung stark verändern müssen, so daß Platten desselben Fabrikats sich sehr verschieden verhalten können, ja daß sich selbst innerhalb eines Plattenstreifens die Eigenschaften erheblich ändern können. Die Platten ließen daher oft auch bei streng konstant gehaltenen Entwicklungsbedingungen, die sich durch gemeinsame Entwicklung der Platten leicht herstellen lassen, keinen sicheren Vergleich der Strahlwirkungen untereinander zu. Ein Ausweg wurde darin gefunden, daß nicht nur alle zu vergleichenden Aufnahmen möglichst auf demselben Plattenstreifen erfolgten, sondern daß auch auf jedem Streifen noch eine Schwärzungskurve einer Vergleichsgeschwindigkeit (im allgemeinen 200 Volt) mit aufgenommen wurde. Die Vergleichsmeßpunkte wurden in drei bis vier Gruppen zu je drei bis vier Aufnahmen über die ganze Platte gleichmäßig verteilt. Auf diese Weise war es möglich, einen Überblick über die Plattenempfindlichkeit und Plattenhomogenität zu gewinnen. Da die Vergleichsgeschwindigkeit bei allen Platten mit aufgenommen wurde, konnte von einer gemeinsamen Entwicklung abgesehen werden, wenn nur die Entwicklungsbedingungen konstant gehalten wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Schwärzungskurven dargestellt. Die mit Indizes versehenen Punkte stellen die 200 Volt-Bezugspunkte dar, zwischen welche die Punkte der anderen Kurven eingestreut sind. Gleichbezeichnete Punkte gehören der gleichen Gruppe (Plattenstelle) an.

b) Die Gelatineplatten

Fig. 6 zeigt eine Zusammenstellung von Schwärzungskurven für Matherplatten für Strahlgeschwindigkeiten von 200—800 Volt. Als Abszisse ist die auf die Flächeneinheit

senkrecht aufgestrahlte Ladungsmenge als Ordinate die korrigierte Schwärzung aufgetragen. Die Ladungsmengen sind bei konstant gehaltener Expositionszeit durch Änderung des Glühstromes variiert worden. Der Kurvenverlauf ist durch die Beobachtungspunkte mit befriedigender Genauigkeit definiert, wenn auch bei einzelnen Punkten die Abweichungen größere sind.

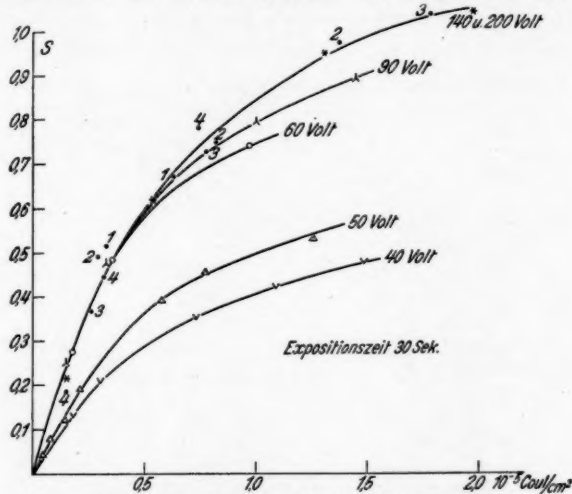


Schwärzungskurven für die Matterplatte

Fig. 6

Allen Schwärzungskurven gemeinsam ist der lineare Verlauf der Kurve bei geringen Ladungsmengen, dann folgt ein Gebiet verzögerten Anstiegs mit wachsender Elektronenmenge, an welches bei noch größeren Ladungsmengen ein mehr oder weniger horizontaler Verlauf sich anschließt. Bei sehr großen Ladungsmengen zeigte die Platte Verbrennungserscheinungen. Sie wurden nur bei den langsamsten Kathodenstrahlen beob-

achtet und haben ihren Grund in der sehr geringen Eindringtiefe und entsprechend großer Energiekonzentrierung dieser Strahlen. Der lineare Ast der Schwärzungskurve reicht zu um so größeren Schwärzungen, je größer die Strahlgeschwindigkeit ist. Auch diese Tatsache wird verständlich, wenn man die größere Durchdringungsfähigkeit schnellerer Strahlen in Erwägung zieht. Photographisch können die Strahlen nur innerhalb ihrer Grenzdicke wirken. Da aber bei diesen sehr



Schwärzungskurven für die Matherplatte
im Gebiet kleinster Geschwindigkeiten

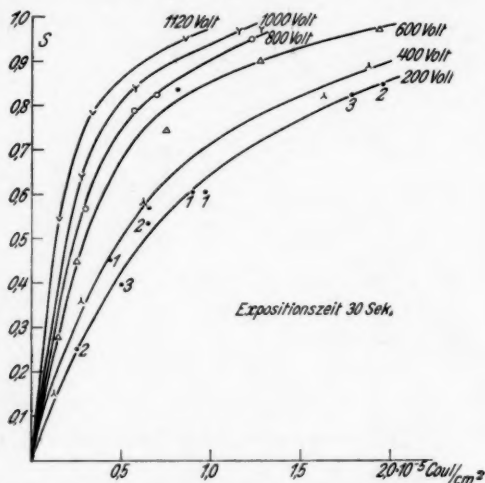
Fig. 7

geringen Schichtdicken, um die es sich hier handelt, die Zahl der Silberbromidkörner eine kleine ist im Vergleich zur Gesamtkörnerzahl, so lassen sich, auch wenn alle Körner zur Entwicklung gelangten, nie so große Schwärzungen mit kleinen Geschwindigkeiten erhalten, als sie schnelle Strahlen zu erzeugen vermögen.

Der Charakter der Schwärzungskurven für kleine Geschwindigkeiten ist derselbe wie er für die Schwärzungskurven der mittelschnellen Kathodenstrahlen gefunden ist.

Die photographische Wirkung kleinerer Strahlgeschwindigkeiten — bis 40 Volt herab — wird durch die Schwärzungs-

kurven der Fig. 7 veranschaulicht. Wir haben auch hier zunächst einen linearen Verlauf der Kurve, der bei größeren Ladungsmengen immer mehr in einen verzögert ansteigenden übergeht. Die Meßpunkte schließen sich gut an eine Kurve an. Der Verlauf der Kurven ist aber sehr bemerkenswert. Bis zu einer Geschwindigkeit von 60 Volt hinab fallen die Schwärzungskurven im linearen Teil innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung vollkommen zusammen, und erst bei größeren Schwärzungswerten zeigen sie je nach der Geschwindigkeit mehr oder weniger deutliche Abweichungen von



Schwärzungskurven für die Agfa-Extrarapidplatte

Fig. 8

der 200 Volt-Kurve. Erst bei 50 Volt macht sich die geringere Strahlenergie auch im linearen Teil der Schwärzungskurve und zwar gleich durch eine sehr viel kleinere Steilheit der Schwärzungskurve bemerkbar. Bei der 40 Volt-Kurve ist die Anfangssteilheit noch geringer, der Unterschied zwischen 40 und 50 Volt jedoch viel geringer als zwischen der 60- und 50 Volt-Kurve.

Ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie bei der Matterplatte beobachtet werden, finden sich auch bei der Agfa-Platte.

Fig. 8 zeigt die Schwärzungskurve für das Geschwindigkeitsbereich von 200—1100 Volt. Der Charakter der Kurvenform ist derselbe wie für Matterplatten; der Anschluß der Beobachtungspunkte an eine einheitliche Schwärzungskurve deutet hier auf etwas geringere Homogenität der Platte hin.

Fig. 9 zeigt die für kleinere Geschwindigkeiten — 190 bis 40 Volt — beobachteten Schwärzungskurven. Die Streuung der Meßpunkte für die Vergleichsgeschwindigkeit (190 Volt) ist hier größer, der Anschluß der zu kleineren Geschwindigkeiten gehörigen Beobachtungspunkte an eine einheitliche Kurve ist aber immerhin ein recht befriedigender. Beachtenswert ist hier

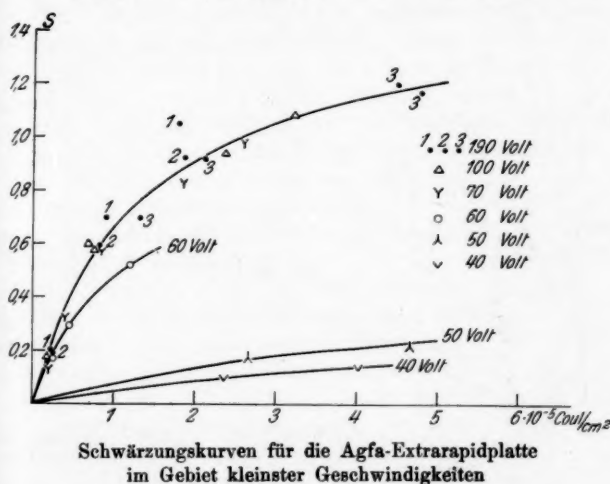


Fig. 9

wieder das Zusammenfallen aller Schwärzungskurven von 200 bis 70 Volt herab, welches hier auch bei den größeren Schwärzungen bestehen bleibt. Erst die 60 Volt-Kurve zeigt ein deutliches Zurückbleiben der Schwärzungswerte, und zwar schon bei verhältnismäßig kleinen Schwärzungen. Die Anfangsteilheit der 60 Volt-Kurve weicht jedoch kaum merklich von der der 190 Volt-Kurve ab. Die 50 Volt-Kurve liegt bei der Agfaplatte schon sehr flach; der Unterschied in der Wirkungsweise von 50 und 40 Volt-Strahlen ist auch hier gering.

c) Die gelatinearme Platte

Fig. 10 veranschaulicht die mit gelatinearmen Platten gemachten Beobachtungen für Geschwindigkeiten von 1100 bis 40 Volt. Es muß bemerkt werden, daß auch hier die ausreichende Kontrolle der Plattenhomogenität eine sehr notwendige Voraussetzung für die Erzielung eindeutiger Ergebnisse war. Als Abszisse ist die Ladungsmenge in 10^{-8} Coul. angetragen. Die

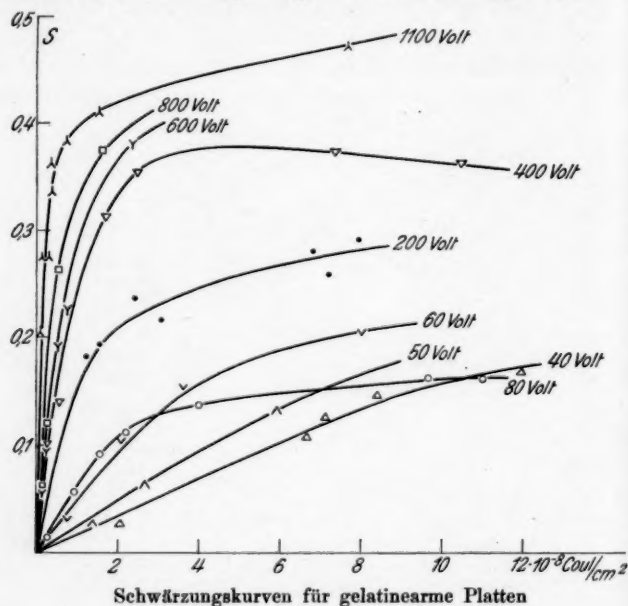


Fig. 10

Kurven zeigen zunächst linearen Anstieg der Schwärzung mit wachsender Ladungsmenge. Bei größeren Ladungsmengen bleibt die Schwärzungskurve stark hinter der linearen Zunahme zurück und geht schließlich in einen mehr oder weniger horizontalen Kurvenverlauf über. Die 400-Volt-Kurve zeigt bei verhältnismäßig kleinen Ladungsmengen deutlich Solarisationserscheinungen, die bei den gelatinearmen Platten bei allen Geschwindigkeiten mit großen Ladungsmengen gut zu beobachten waren. Das Gebiet der Maximalschwärzung ist auch

hier wie bei den Gelatineplatten zufälligen Schwankungen unterworfen, so daß die Zuordnung einer bestimmten Maximalschwärzung zur Strahlgeschwindigkeit erheblich unsicherer ist als eine solche Zuordnung des viel sicherer festlegbaren ersten Kurvenanstiegs.

Diese Schwankungen dürften ihren Ursprung in kleinen Platteninhomogenitäten haben, die sich um so mehr bemerkbar machen müssen, je mehr die im ganzen verfügbare lichtempfindliche Substanz bereits verbraucht ist.

Den Gelatineplatten und den gelatinearmen Platten gemeinsam ist die mit wachsender Strahlgeschwindigkeit — von 200 Volt aufwärts — stetig zunehmende Steilheit und Maximalhöhe der Schwärzungskurve. Charakteristisch für die gelatinearme Platte ist, daß auch unterhalb 200 Volt die Schwärzungskurven sich nicht decken, sondern bei kontinuierlich abnehmender Maximalschwärzung auch die Steilheit der Kurven stetig abnimmt bis zu einer Geschwindigkeit von 60 Volt herab. Das abweichende Verhalten der Agfa- und Matterplatte in diesem Geschwindigkeitsbereich muß danach einem besonderen Einfluß (Absorptionseinfluß) der Gelatine zugeschrieben werden (vgl. 5a). Von 60 auf 50 Volt ändert sich die Steilheit der Schwärzungskurve sehr stark, um zwischen 50 und 40 Volt wieder langsamer zu fallen. Dieses Verhalten haben die gelatinearmen Platten mit den Gelatineplatten wieder gemeinsam. Sehr bemerkenswert für die gelatinearme Platte ist noch die sehr geringe Gradation bei kleinen Strahlgeschwindigkeiten, die auch bei den mittelschnellen Strahlen durch die mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit flacher laufenden Schwärzungskurven bereits angedeutet war.

4. Photographische Wirkung

bei kleinsten Strahlgeschwindigkeiten. Grenzggeschwindigkeit

Im Zusammenhang mit den bisherigen Feststellungen war es wichtig, die bis 40 Volt gut nachweisbar gewordene photographische Wirkung der Kathodenstrahlen weiter nach kleineren Geschwindigkeiten herab zu verfolgen. Es zeigte sich dabei, daß eine quantitative Beziehung zwischen Schichtempfindlichkeit und Strahlgeschwindigkeit unterhalb 40 Volt nicht mehr mit befriedigender Sicherheit festlegbar war, da die Schichtinhomogenität sich in diesem Geschwindigkeitsgebiet als be-

sonders große Störungsquelle erwies. Geringste, unvermeidliche Verschiedenheiten der Schichtbeschaffenheit haben auf die Wirkung der langsamsten Strahlen einen so maßgebenden Einfluß, daß die quantitative Zuordnung dieser Wirkung zur Strahlgeschwindigkeit oder auch zur Elektronenmenge nur noch sehr geringe Bedeutung erlangt.

Es konnte sich daher hier nur noch um mehr qualitative Feststellungen, insbesondere um die Ermittlung der niedrigsten Geschwindigkeit handeln, welche noch eben nachweisbare photographische Wirkung überhaupt auszuüben vermag.

Die an den genannten beiden *Gelatineplatten* gemachten Beobachtungen zeigten einen sehr erheblichen Empfindlichkeitssprung dieser Platten in der Nähe von 35 Volt, derart, daß es unterhalb dieser Geschwindigkeit zur Hervorrufung einer deutlichen Schwärzung einer Ladungsmenge bedurfte, die etwa das Hundertfache der oberhalb dieser Geschwindigkeit erforderlichen betrug. Bei weiterer Verringerung der Strahlgeschwindigkeit nahm die Empfindlichkeit noch weiter allmählich ab bis zu einem praktischen Grenzwert von 22 Volt, unterhalb dessen mit keiner der benutzten Ladungsmengen — mehr als 10^{-2} Coul/cm² — irgendein photographischer Eindruck zu erkennen war.

Es lag nahe, dieses Versagen der langsamen Elektronen ihrer Absorption in der Gelatine dieser Schichten zuzuschreiben. Es mußte daher das Verhalten der *gelatinearmen Platte* untersucht werden, deren erheblich gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber den Gelatineplatten bereits aus den Messungen mit schnelleren Strahlen zu erkennen war (vgl. auch Tab. 1). Das Ergebnis der Beobachtung war aber auch hier das bereits oben gefundene: wieder ein Empfindlichkeitssprung bei etwa 35 Volt und vollständiges Versagen der Wirkung bei 22 Volt. Diese praktische Grenze konnte also nicht auf Wirkung der Gelatine zurückgeführt werden.

Eine Bestätigung dieses Schlusses lieferte schließlich die Beobachtungen an mittels Schwefelsäure *vollständig von Gelatine* befreiten Matherplatten. Diese Platten haben für Kathodenstrahlen im Durchschnitt etwa die gleiche Empfindlichkeit wie die gelatinearme Platte und ihr Verhalten unterhalb 40 Volt stimmt mit dem der letzteren vollständig überein.

Weiterhin wurde nach dem Vorgange von Hrn. Cole ver-

sucht, die Agfaplatten mittels *fluoreszierenden Maschinenöls* zu sensibilisieren. Diese Sensibilisation steigert die Empfindlichkeit der Platte für langsame Kathodenstrahlen erheblich (etwa 10fach) und die Platten besitzen gegenüber den gelatinearmen Platten, deren Absolutempfindlichkeit sie zwar nicht erreichten, den Vorteil der größeren Gradation. Andererseits haben sie wegen der gleichzeitig gesteigerten Lichtempfindlichkeit den Nachteil, daß sie stark auf Gasleuchten ansprechen, das bei Verwendung sehr intensiver Kathodenstrahlen auch in gut evakuierten Räumen, schwer ganz vermeidbar ist. Auch mit diesen Platten war unterhalb 22 Volt keine photographische Wirkung nachzuweisen.

Das gleiche Ergebnis ist auch mit Agfaplatten, die durch Baden in *Eosin* bzw. *Fluoreszein* sensibilisiert worden sind, und schließlich mit mehreren matten Bromsilberpapieren erhalten worden.

Wir haben damit das sehr bemerkenswerte Ergebnis, daß die photographische Wirkung für alle untersuchten Platten unterhalb 40 Volt sehr stark abnimmt und bei 22 Volt praktisch verschwindet. Diese Feststellung deutet ein beachtliches unterschiedliches Verhalten photographischer Schichten gegenüber Kathodenstrahlen und gegenüber Licht an, da in letzterem Falle noch Energien von etwa 1 Volt zur Erregung ausreichen.

5. Die photographische Empfindlichkeit in ihrer Abhängigkeit von Plattensorte und Strahlgeschwindigkeit

Unter der photographischen Empfindlichkeit verstehen wir diejenige Schwärzungsänderung, welche eine kleine konstante Ladungsmenge auf der photographischen Schicht hervorruft. Dieselbe ist aber, wie die Schwärzungskurven zeigen, von der schon aufgestrahlten Ladungsmenge abhängig. Damit bei den verschiedenen Plattensorten und Strahlgeschwindigkeiten Empfindlichkeitsvergleiche möglich werden, betrachten wir die *Anfangsempfindlichkeit*, d. i. diejenige Schwärzung, die eine sehr kleine konstant gehaltene Ladungsmenge auf der unbestrahlten Schicht hervorruft. Sie ist gegeben durch die Neigung der Schwärzungskurve im Koordinatenanfang. Die folgende Tab. 1 faßt die gefundenen Anfangsempfindlichkeiten für eine Reihe von Strahlgeschwindigkeiten und drei Plattensorten zusammen. Sie gibt diejenige Ladungsmenge an, die

bei senkrechtem Auftreffen auf die Flächeneinheit eine Schwärzung $S = 0,05$ hervorruft. Da diese Schwärzung der auffallenden Ladung in diesem Gebiet bei allen untersuchten Geschwindigkeiten noch streng proportional ist, gibt die Tabelle die Empfindlichkeitsverhältnisse richtig wieder. Besonders hinzuweisen ist auf die letzte Kolonne, in welcher das Verhältnis der Empfindlichkeit der gelatinearmen Platte und der beiden benutzten Gelatineplatten angegeben ist; wo letztere nahe gleiche Empfindlichkeit besitzen sind die betreffenden Werte gemittelt.

Tabelle 1

Strahlgeschwindigkeit in Volt	Elektronenladung Q Coul./cm ² $S = 0,05$			$\frac{E \text{ gelatinearme Platte}}{E \text{ Gelatine-Platte}}$	
	Matter- Platte $\cdot 10^{-6}$	Agfa- Platte $\cdot 10^{-6}$	Gelat.arme Platte $\cdot 10^{-8}$		
				M.	A.
40	1,44	18,0	2,93	$0,49 \cdot 10^2$	$6,15 \cdot 10^2$
50	1,18	10,0	1,40	$0,85 \cdot 10^2$	$7,20 \cdot 10^2$
60	0,65	0,88	0,967	$0,78 \cdot 10^2$	
80	0,65	0,88	0,753	$1,00 \cdot 10^2$	
200	0,65	0,88	0,260	$2,90 \cdot 10^2$	
300	0,52	—	—	—	
400	0,405	0,607	0,113	$4,40 \cdot 10^2$	
500	0,330	—	—	—	
600	0,232	0,376	0,077	$3,90 \cdot 10^2$	
700	0,188	—	—	—	
800	0,115	0,303	0,0632	$3,30 \cdot 10^2$	
900	—	0,232	—	—	
1000	—	0,220	—	—	
1130	—	0,169	0,0390	$2,60 \cdot 10^2$	

a) Relative Empfindlichkeit

Zur Veranschaulichung des aus der Tabelle entnehmbaren relativen Verlaufs der Plattenempfindlichkeit mit der Strahlgeschwindigkeit diene Fig. 11. Es ist hier für alle drei Schichtsorten die Empfindlichkeit für die Vergleichsgeschwindigkeit von 200 Volt willkürlich gleich 1 gesetzt.

Den beiden *Gelatineplatten* gemeinsam ist die konstante Empfindlichkeit in dem Geschwindigkeitsintervall von 60 bis 200 Volt. Mit wachsender Strahlgeschwindigkeit steigen die Kurven beschleunigt an und weichen mehr und mehr voneinander ab. Es tritt hier deutlich die bereits oben ange deutete Empfindlichkeitsstufe bei 60 Volt hervor, die beiden

Platten gemeinsam ist, bei der Agfaplatte jedoch sehr viel stärker ausgebildet ist als bei der Matterplatte.

Die der *gelatinearme Platte* zugehörige Empfindlichkeitskurve zeichnet sich durch ihre strenge Geradlinigkeit aus, wie sie auch bereits für mittelschnelle Kathodenstrahlen gefunden worden ist.¹⁾ Eine Abweichung von der Linearität macht sich bei 60 Volt bemerkbar, wo auch für diese Platte eine Sprungstelle vorhanden ist.

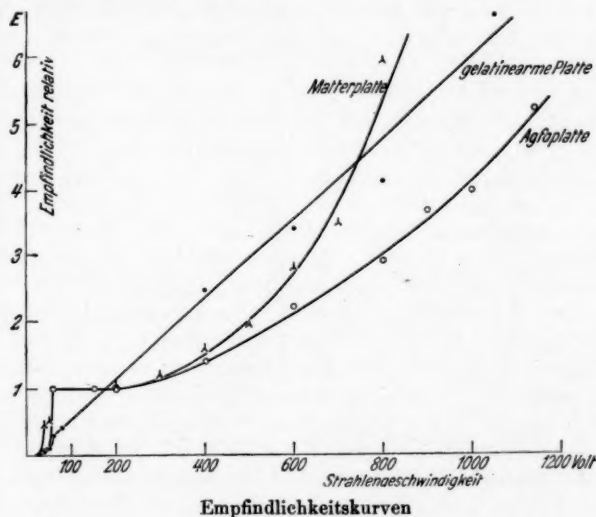


Fig. 11

Der Empfindlichkeitsgang im Gebiet der kleinsten Geschwindigkeiten, der in Fig. 11 nicht deutlich hervortritt, wird durch Fig. 12 besser veranschaulicht. Von der Sprungstelle bei 60 Volt fällt die Empfindlichkeitskurve bei allen drei Plattensorten erheblich ab. Danach folgt eine weitere Empfindlichkeitsstufe bei etwa 35 Volt, woran sich die allmähliche Abklingung der photographischen Wirkung bis gegen 22 Volt hin anschließt.

Wenn die verschiedene Stärke des Empfindlichkeitsabfalls vielleicht nicht als ein besonderes Unterscheidungsmerkmal der

1) A. Becker u. E. Kipphan, a. a. O. S. 35.

einzelnen Plattensorten angesehen werden muß, sondern eine zufällige Eigenschaft der gerade benutzten Plattenproben anzeigen könnte, so müssen aber die festgestellten Empfindlichkeitsstufen offenbar als Charakteristika für das Verhalten von Bromsilbergelatinen angesehen werden.

Eine solche Empfindlichkeitsstufe ist bereits bei 25 kV beobachtet¹⁾ und mit der Anregungsgrenze der *K*-Strahlung des Silbers in Zusammenhang gebracht worden.

Es ist daher anzunehmen, daß auch die neuen Stufen im Sinne der Anregung von Eigenstrahlungen des Silbers aufzu-

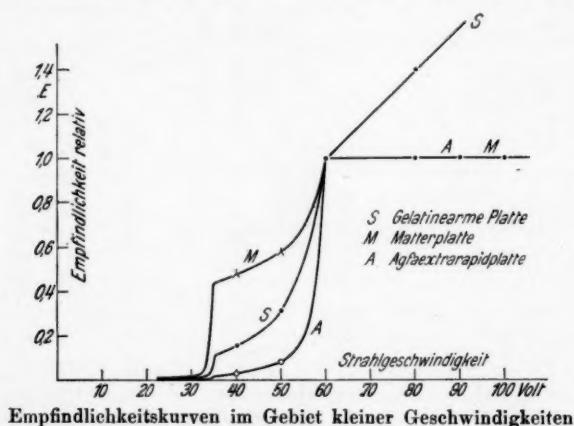


Fig. 12

fassen sein werden. Es handelt sich hier um sehr weiche Hochfrequenzwellen, für welche sich die Wellenlängen 205 ÅE, 309 ÅE und 560 ÅE berechnen lassen. Ob die beobachtete 22 Volt-Grenze ebenfalls als Empfindlichkeitsstufe oder tatsächlich als Wirksamkeitsgrenze aufzufassen ist, muß vorerst dahingestellt bleiben.

Vergleicht man die Anfangsempfindlichkeiten der beiden benutzten Gelatineplatten, so zeigt sich, daß sie nicht erheblich verschieden sind.

Die Empfindlichkeit der gelatinearmen Schichten ist bei kleinen Geschwindigkeiten 200—400mal größer, während sie

1) A. Becker u. E. Kipphan, a. a. O. S. 36.

bei mittelschnellen Strahlen nach Becker und Kipphan etwa 7mal kleiner ist als für Gelatineplatten.

Beide Feststellungen deuten den erheblichen Absorptions- einfluß an, welchen die Gelatine bei langsamen Kathoden- strahlen ausübt. Schwer deutbar bleibt dann allerdings noch die beobachtete Unabhängigkeit der Gelatineplattenempfind- lichkeit von der Strahlgeschwindigkeit im Bereich von 60 bis 200 Volt, wenn man nicht selektive Wirkung annehmen will, für die in Metallen Anzeichen gefunden sind.¹⁾

b) Absolute Empfindlichkeiten

Bei der Betrachtung der festgestellten Schichtempfindlich- keiten, der relativen sowohl als der absoluten ist vor allem zu beachten, daß die beobachteten Schwärzungen in allen Fällen unserer Angaben auf die Ladung bzw. die Energie der *auf- treffenden* Elektronen bezogen sind. Diese Energie ist aber keineswegs der in die Schicht eindringenden, noch weniger der photographisch wirksam werdenden Energie gleich. Sie über- trifft letztere je nach Geschwindigkeit und photographischem Schichtmaterial um einem zunächst unbekannten Betrag.

Im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten hat man mit einem gewissen von der Strahlgeschwindigkeit sehr stark abhängigen Betrage von *reflektierten* Strahlen zu rechnen, der zwar mit- gemessen wird, aber zur photographischen Wirkung keinen Beitrag liefert. Der Reflexionswirkung dürfte die bei allen Schichten beobachtete, mit abnehmender Strahlgeschwindig- keit sehr stark zurückgehende Empfindlichkeit zum Teil zu- zuschreiben sein. Für Strahlgeschwindigkeiten über 60 Volt scheint die Reflexion an der photographischen Schicht gering zu werden, wie der streng lineare Verlauf der Empfindlich- keitskurve für gelatinearme Platten zeigt, und wie es auch mit sonstiger Kenntnis übereinstimmen würde.²⁾

Außer der Reflexion ist die *Strahlabsorption* in der photo- graphischen Schicht zu berücksichtigen. Wir haben bei den *Gelatineplatten* mit starker Verminderung der photographischen Wirkung infolge Strahlabsorption in der Gelatine zu rechnen. Diese Tatsache kommt deutlich in der aus Tab. 1 ersichtlich gewordenen erheblich gesteigerten Empfindlichkeit der gelatine-

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 84. S. 804. 1927.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 253. 1925.

armen Platten zum Ausdruck. Sie erklärt auch die starken Schwankungen der Empfindlichkeit der Gelatineplatten, die besonders bei kleinsten Geschwindigkeiten zu beobachten sind.

Bei der gelatinearmen Platte tritt der Einfluß der Absorption stark zurück. Dies ist vor allem aus der mit der Strahlenergie linear zunehmenden Empfindlichkeit der Schichten zu schließen, und es deuten auch die Absolutwerte der Empfindlichkeit darauf hin.

Nach den vorliegenden Messungen wird bei der gelatinearmen Platte die Schwärzung $S = 0,05$ bei 200 Volt Strahlgeschwindigkeit von einer Elektrizitätsmenge von durchschnittlich $0,26 \cdot 10^{-8}$ Coul/cm² erzeugt. Wegen der erwähnten Linearität der Empfindlichkeitskurve kommt danach für alle gegenwärtig benutzten Strahlgeschwindigkeiten (60—1000 Volt) der Schwärzung $S = 0,05$ die Elektronenenergie von rund $0,5 \cdot 10^{-6}$ Joule/cm² zu.

Nach den Angaben von A. Becker und Kipphan wird im Gebiet mittelschneller Strahlen — ebenfalls bei der gelatinearmen Platte — die Schwärzung $S = 0,05$ bei 18000 Volt (unterhalb der Anregungsspannung der Silber-K-Strahlung) von einer Elektrizitätsmenge von etwa $6,2 \cdot 10^{-11}$ Coul/cm² erzeugt. Dies entspricht einer Energie von rund $1 \cdot 10^{-6}$ Joule/cm².

Man erkennt, daß der Wert mit dem oben gefundenen zum mindesten größenordnungsmäßig zusammenfällt, und man kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Umstände bei der experimentellen Gewinnung beider Ergebnisse im Zweifel sein, ob die vorhandene zahlenmäßige Verschiedenheit wirklich als solche gewertet werden muß. Würde man beide Befunde tatsächlich als identisch auffassen bzw. ihre geringe Verschiedenheit auf Nebenumstände zurückführen, so wäre daraus zu schließen, daß die zur Erzeugung der gleichen Schwärzung erforderliche Energie innerhalb 60 und 18000 Volt praktisch die gleiche wäre, d. h. auch, daß die beobachtete Empfindlichkeitskurve geradlinig bis zu der letztgenannten Geschwindigkeit fortgesetzt werden könnte.

6. Die photochemische Ausbeute

a) Kornzählung

Während bisher die mehr praktischen Fragen der Kathodenstrahlwirkung untersucht wurden, sollen in diesem Abschnitt die mechanischen und energetischen Vorgänge der Kathoden-

strahlwirkung verfolgt werden. Die dazu benötigten für die einzelnen Platten charakteristischen Konstanten können der von A. Becker und Kipphan veröffentlichten Arbeit entnommen werden, welche die gleichen Platten benützten.

Der Zusammenhang zwischen hervorgerufener Schwärzung und Silberkornzahl wurde von Becker und Kipphan quantitativ untersucht. Es ergab sich, daß die hervorgerufene Schwärzung der auftreten Silberkornzahl bis zu großen Schwärzungen proportional ist.

Die in gegenwärtiger Arbeit vorgenommenen Silberkornzählungen erfolgten so, daß eine gewisse Zahl von Schwärzungsflecken mit ausgemessener Fläche und Schwärzung im Wasser zum Quellen gebracht wurde, die Flecke aus der Platte ausgeschnitten und in 1–2 cm³ stark verdünnter Gelatinelösung aufgelöst wurden. Die Lösung wurde auf eine 9 × 12 Platte möglichst gleichmäßig aufgegossen und nach dem Trocknen unter dem Mikroskop in bekannter Weise ausgezählt. Die Methode der Kornzählungen ist etwas unsicher, da es in vielen Fällen nicht möglich ist, die Zahl der Einzelkörner in den häufig sich findenden Kornzusammenballungen anzugeben und man sich oft mit Schätzungen begnügen mußte.

In Tab. 2 ist eine Reihe von Zählergebnissen für das untersuchte Geschwindigkeitsgebiet zusammengestellt. Man erkennt, daß die Beobachtungswerte keinen Gang mit der Strahlgeschwindigkeit zeigen. Die größeren Schwankungen bei einzelnen Geschwindigkeiten sind auf Unsicherheiten in der Kornzählung zurückzuführen. Der Vergleich des Ergebnisses mit

Tabelle 2

Strahl- geschwindigkeit in Volt	Kornzahl pro cm ² für $S = 1$	Strahl- geschwindigkeit in Volt	Kornzahl pro cm ² für $S = 1$
1000	$6,53 \cdot 10^8$	80	$9,09 \cdot 10^8$
920	8,86	80	9,53
815	6,56	100	} 6,55
500	6,81	90	
400	6,40	200	8,00
200	6,50	50	} 5,90
200	10,50	60	
100	9,90	30 kV	1,16
60	9,90	Mittlere Kornzahl	
70	10,90	$Z = 8,00 \cdot 10^8 \text{ cm}^2$	

dem von A. Becker und Kipphan an mittelschnellen Strahlen gefundenen zeigt, daß man bei kleinen Strahlgeschwindigkeiten für die gleiche Schwärzung mit etwa der siebenfachen Kornzahl zu rechnen hat. Diese Folgerung ist nicht auf Abweichungen in der Zählweise der verschiedenen Beobachter zurückzuführen, wie eine vorgenommene Vergleichszählung zeigte. Die dem einzelnen Silberkorn zukommende Masse muß, da einer konstanten Schwärzung etwa gleiche Silbermenge zukommt, im umgekehrten Verhältnis verkleinert sein, und bei Annahme von Kugelgestalt der Körner müßte der Radius auf etwa die Hälfte zurückgehen. Eine direkte Prüfung dieses Schlusses läßt sich bei der Kleinheit der Körner allerdings nicht vornehmen.

Unter Berücksichtigung des festgestellten Massenverhältnisses erhält man mit den von A. Becker und Kipphan angegebenen Werten für die Masse eines Ag-Korns $m = 1,55 \cdot 10^{-13}$ g, die Zahl der Silberatome pro Korn $0,87 \cdot 10^9$, den Kornradius $1,53 \cdot 10^{-5}$ cm, den Kornquerschnitt $7,28 \cdot 10^{-10}$ cm² und für die Querschnittsumme auf 1 cm² und $S = 1, 0,85$ cm².

Der berechnete Wert von $0,85$ cm² zeigt recht gute Übereinstimmung mit dem nach der Schwärzungsdefinition zu erwartenden Wert von $0,90$ cm².

b) Silbermenge und Elektronenzahl

Um die entwickelbare Silberkornzahl mit der Zahl der auffallenden Elektronen vergleichen zu können, gehen wir auf Tab. 1 zurück. Wir entnehmen der Tabelle, daß beispielsweise für 200 Volt-Strahlen bei der gelatinearmen Platte einer Ladungsmenge von $0,26 \cdot 10^{-8}$ Coul/cm² eine Schwärzung von $S = 0,05$ entspricht. Da die Zahl der Silberkörner für gleiche Schwärzung, wie Hr. Becker fand, für die gelatinearme Platte dieselbe ist wie für die Gelatineplatten, so findet sich, daß in diesem Beispielsfall einem auffallenden Elektron in der entwickelten Platte $3,14 \cdot 10^6$ Ag-Atome entsprechen.

Nimmt man als Entwicklungsfaktor den von Becker und Kipphan gefundenen Wert von 10^6 an, so ergibt sich, daß jedem auffallenden Elektron von 200 Volt Geschwindigkeit 3,14 Silberatome im latenten Bild zuzuordnen sind, woraus die durchschnittlich für ein Silberatom erforderliche auffallende Energie zu 63 Volt berechnet wird.

Dieser Wert übertrifft die für einen Elementarprozeß erforderliche Energie naturgemäß um ein Vielfaches, da nicht alle auffallenden Elektronen notwendig in die Schicht eindringen und auch nicht alle in sie eindringenden zur photographischen Ausnützung kommen. Wollte man annehmen, daß der berechnete Mittelwert von 63 Volt etwa der dreifache des zur Auslösung des chemischen Prozesses erforderlichen Energiebetrages wäre — welches Verhältnis bei der Sekundärstrahlerzeugung durch Kathodenstrahlen in Gasen gefunden ist — so würde sich die zu einem Elementarprozeß benötigte Energie zu etwa 21 Volt ergeben, und dieser Wert würde mit der beobachteten Grenzggeschwindigkeit von 22 Volt in guter Übereinstimmung sein. Wieweit diesem Zusammentreffen der Werte aber eine größere Bedeutung zuzuschreiben wäre, ist zur Zeit nicht zu sagen, namentlich bei Erwägung der Tatsache, daß bei der Lichtwirkung wesentlich kleinere Energien beim Elementarvorgang der photographischen Erregung erforderlich sind.

Zusammenfassung

1. Es wird die photographische Wirkung von Kathodenstrahlen des Geschwindigkeitsbereichs 0—1100 Volt auf verschiedene Bromsilberemulsionen untersucht.

Die Untersuchung erstreckt sich auf

- a) die Prüfung des Reziprozitätsgesetzes.
- b) die Festlegung der Schwärzungskurven, welche den Zusammenhang zwischen der aufgefallenen, absolut gemessenen Elektronenmenge und der durch sie verursachten Schwärzung ergeben.
- c) die Bestimmung des Gangs der photographischen Empfindlichkeit mit der Strahlenergie.
- d) die Aufsuchung der Grenzggeschwindigkeit der photographischen Wirkung der Kathodenstrahlen.
- e) die Ermittlung der photographischen Ausbeute, d. h. des Zusammenhanges zwischen auffallender Elektronenzahl und der durch sie befreiten Silberatome.

2. *Die wesentlichen Ergebnisse der Beobachtung sind*

- a) Die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes wird im allgemeinen bestätigt, in einzelnen Fällen sind Abweichungen beobachtet worden.

b) Die Schwärzungskurven der gelatinearmen Platten zeichnen sich durch ihr weitgehend lineares Anwachsen der Schwärzung mit der Elektronenmenge aus.

c) Die Schwärzungskurven der Gelatineplatten zeigen verzögertes Anwachsen der Schwärzung mit der Ladungsmenge.

d) Es wird ein Überblick über den Gang der photographischen Empfindlichkeit mit der Strahlgeschwindigkeit bzw. Strahlenergie gegeben. Es zeigt sich, daß die Anfangsempfindlichkeit der gelatinearmen Platte oberhalb 60 Volt linear mit der Strahlenergie zunimmt, und daß der lineare Anstieg befriedigenden Anschluß gewinnt an die für mittelschnelle Strahlen bekannten Ergebnisse.

e) Bei 60 und bei 85 Volt zeigen sich bei allen untersuchten Schichten deutliche Empfindlichkeitsstufen.

f) Als geringste Strahlgeschwindigkeit, für welche noch photographische Wirkung nachweisbar ist (Grenzgeschwindigkeit), findet sich für alle Platten gemeinsam der Wert von 22 Volt.

g) Der Absolutwert der Anfangsempfindlichkeit beträgt für 200 Volt Strahlen bei den untersuchten Gelatineplatten durchschnittlich $0,76 \cdot 10^{-6} \text{ Coul/cm}^2$ für $S = 0,05$; bei der gelatinearmen Platte $0,26 \cdot 10^{-8} \text{ Coul/cm}^2$ für $S = 0,05$. Das Empfindlichkeitsverhältnis ist für diese Geschwindigkeit etwa $2,9 \cdot 10^2$.

h) Die Zahl der von je einem Elektron von 200 Volt Geschwindigkeit im latenten Bild befreiten Silberatome ist für die gelatinearme Platte 3,1, für die Gelatineplatte etwa 0,011.

i) Die zur Abscheidung eines Silberatoms erforderliche durchschnittliche Energie berechnet sich zu 63 Volt, die für den Elementarprozeß benötigte wird zu 21 Volt geschätzt.

Vorliegende Untersuchung wurde im physikalischen Institut der Universität Heidelberg auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. A. Becker ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Hrn. Geheimrat Lenard und Hrn. Professor Becker meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die vielfachen Ratschläge und Unterstützungen, die sie mir im Laufe der Arbeit haben angedeihen lassen. Desgleichen bin ich Frl. Dr. J. Schaper für ihre stete Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

(Eingegangen 14. August 1931)